

THÈSE

PRESENTÉE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Jean-Claude COMPANY

INGENIEUR I.N.S.A.
INGENIEUR E.N.S.P.M.

THERMODYNAMIQUE DES LIQUIDES NON POLAIRES ET EQUILIBRES DE CRISTALLISATION DES PARAFFINES LOURDES

Soutenue le 17 février 1972 devant la Commission d'Examen

MM. les Professeurs C. EYRAUD . . . Président

J. BOUSQUET. . }

M. ROLIN }

Examineurs

M. H. RENON. . . . }

M. D. DEFIVES }

Invités



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552625_0025

THÈSE

PRÉSENTÉE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES
PAR

Jean-Claude COMPANY

INGENIEUR I.N.S.A.
INGENIEUR E.N.S.P.M.

THERMODYNAMIQUE DES LIQUIDES NON POLAIRES ET EQUILIBRES DE CRISTALLISATION DES PARAFFINES LOURDES

Soutenue le 17 février 1972 devant la Commission d'Examen

<i>MM. les Professeurs C. EYRAUD . . .</i>	<i>Président</i>
<i>J. BOUSQUET. .</i>	<i>} Examineurs</i>
<i>M. ROLIN</i>	
<i>M. H. RENON.</i>	<i>} Invités</i>
<i>M. D. DEFIVES</i>	

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

L Y O N

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

U.E.R. Médicale Grange-Blanche
U.E.R. Médicale Alexis-Carrel
U.E.R. Médicale Lyon-Nord
U.E.R. Médicale Lyon-Sud-Ouest
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques

U.E.R. des Techniques de Réadaptation
U.E.R. de Biologie Humaine

U.E.R. d'Education Physique et Sportive
U.E.R. des Sciences Odontologiques
U.E.R. de Mathématiques
U.E.R. de Physique
U.E.R. de Chimie et Biochimie
U.E.R. des Sciences de la Nature
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie
U.E.R. de Physique Nucléaire
U.E.R. de Mécanique
Observatoire
Institut Universitaire de Technologie 1
Institut Universitaire de Technologie 2

DIRECTEURS

M. le Professeur D. GERMAIN
M. le Professeur C. GIROD
M. le Professeur A. BERTOYE
M. le Professeur L. TOLOT
M. M. CARRAZ, Maître de
Conférences agrégé
M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
M. J.C. CZYBA, Maître de
Conférences agrégé
M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.
M. R. VINCENT
M. le Doyen J. BRACONNIER
M. le Professeur M. DUFAY
M. le Professeur D. GAUTHERON
M. le Professeur L. DAVID
M. le Professeur R. FONTANGES
M. le Professeur A. SARAZIN
M. le Professeur J. MATHIEU
M. le Professeur J. H. BIGAY
M. le Professeur B. POUYET
M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

A CEUX QUI ME SONT CHERS

Je tiens à souligner mon émotion en rappelant que cette thèse est associée à la mémoire de Monsieur LESPINASSE, Maître de Conférences, qui me fit l'honneur d'en prendre la responsabilité auprès de l'Université.

Que Messieurs les Membres du Jury et particulièrement Monsieur le Professeur J. BOUSQUET qui ont accepté d'assurer la continuité dans la responsabilité de cette étude, trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.

Dans l'élaboration de cette thèse j'ai beaucoup apprécié la direction et les conseils de Monsieur RENON dont la compétence et les méthodes de travail resteront pour moi un exemple de succès et d'efficacité. Qu'il trouve ici une preuve de ma profonde gratitude et le témoignage de toute ma considération.

Je me dois aussi d'associer à la réalisation de cette recherche, Monsieur DEFIVES dont les conseils éclairés ont souvent orienté mes travaux expérimentaux.

Je remercie en la personne de Monsieur DURANDET, l'Institut Français du Pétrole qui a rendu cette recherche matériellement possible.

Mes remerciements vont aussi à Madame REMILLIER qui a réalisé avec patience une dactylographie de qualité du texte manuscrit.

Enfin, je conserverai le chaleureux souvenir de mes camarades thésards et des chercheurs de l'Institut Français du Pétrole qui ont toujours su maintenir une ambiance à la fois studieuse et sympathique.

"Il suffit d'ouvrir les yeux pour voir que les conquêtes de l'industrie qui ont enrichi tant d'hommes pratiques n'auraient jamais vu le jour si ces hommes pratiques avaient seuls existé et s'ils n'avaient été devancés par des fous désintéressés qui sont morts pauvres, qui ne pensaient jamais à l'utile, et qui pourtant avaient un autre guide que leur caprice."

Henri POINCARÉ

S O M M A I R E

INTRODUCTION GENERALE.....	3
CHAPITRE I - RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE.....	9
I. - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES.....	9
II. - CONDITIONS D'EQUILIBRE ENTRE PHASES - ETUDE DE LA FONCTION G	9
III. - LES SOLUTIONS.....	10
IV. - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES DIAGRAMMES DE PHASES.....	13
CHAPITRE II - THERMODYNAMIQUE DES LIQUIDES NON POLAIRES - MODELE	
D'INTERACTIONS DE GROUPES APPLICABLE AUX CORPS PURS ET	
AUX MELANGES.....	31
I. - INTRODUCTION.....	31
II. - THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE.....	32
III. - PRINCIPE DES ETATS CORRESPONDANTS.....	40
IV. - REPRESENTATION DES PROPRIETES CONFIGURATIONNELLES DES	
LIQUIDES PURS.....	44
V. - MODELE D'INTERACTION DE GROUPES APPLICABLE AUX CORPS PURS ET	
AUX MELANGES.....	74
VI. - APPLICATION AUX PROPRIETES DES MELANGES - CALCUL DES	
GRANDEURS D'EXCES DES SOLUTIONS BINAIRES D'HYDROCARBURE.....	80
CHAPITRE III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE DES EQUILIBRES DE	
CRISTALLISATION.....	93
I. - INTRODUCTION - CINETIQUE DE CRISTALLISATION.....	93
II. - APPAREIL DIFFERENTIEL - DESCRIPTION ET UTILISATION.....	94
III. - MICROCRISTALLISEUR.....	104
CHAPITRE IV - EQUILIBRES DE CRISTALLISATION DES PARAFFINES LOURDES	
DISSOUTES DANS DES SYSTEMES D'HYDROCARBURES AROMATIQUES	
ET DE CORPS POLAIRES.....	129
I. - INTRODUCTION - GENERALITES.....	129
II. - DIAGRAMMES BINAIRES.....	130
III. - SYSTEMES A PLUS DE DEUX CONSTITUANTS.....	157

CHAPITRE V - INTERPRETATION ET REPRESENTATION DES EQUILIBRES DE

CRISTALLISATION DES PARAFFINES LOURDES EN SOLUTION.....	181
I. - INFLUENCE DES TRANSITIONS EN PHASE SOLIDE SUR LES EQUILIBRES SOLIDE LIQUIDE BINAIRES.....	181
II. - CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DES PARAFFINES EN SOLUTION DANS LES COMPOSES AROMATIQUES.....	184
III. - MISE EN EVIDENCE D'UNE TRANSITION SOLIDE PAR LA FORME DU COEFFICIENT D'ACTIVITE.....	188
IV. - APPLICATION A L'ENSEMBLE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	195
V. - SYSTEMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES.....	197
CONCLUSION.....	203
BIBLIOGRAPHIE.....	205
ANNEXES.....	209
Annexe 1 - Utilisation des variations avec température et pression des chaleurs spécifiques dans la construction d'une fonction de partition configurationnelle.....	211
Annexe 2 - Programme d'application du principe des états correspondants - Calcul des paramètres caractéristiques.....	214
Annexe 3 - Méthode mathématique d'optimisation.....	237
Annexe 4 - Programme d'ajustement des paramètres caractéristiques des corps purs à partir des tensions de vapeur et des volumes des phases liquides saturées.....	241
Annexe 5 - Programme de calcul des propriétés des corps purs à partir de trois données expérimentales.....	259
Annexe 6 - Programme de calcul des propriétés d'excès des mélanges binaires par application de la fonction de partition configurationnelle.....	265
Annexe 7 - Calcul de l'énergie libre d'excès et des coefficients d'activité des solutions de paraffines lourdes dans les hydrocarbures.....	285
Annexe 8 - Programme de calcul des enthalpies et températures de transition à partir de courbes théoriques de coefficients d'activité.....	291
Annexe 9 - Construction et utilisation d'un appareil de purifica- tion par fusion de zone.....	299
Annexe 10 - Tableaux de chiffres des résultats expérimentaux.....	305

I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

La plupart des procédés physiques de fractionnement font appel au transfert de matière entre deux phases. Dans les opérations utilisant la cristallisation, il est important de parfaitement connaître les grandeurs thermodynamiques caractérisant l'équilibre liquide-solide considéré. Dans le cas particulier du déparaffinage des huiles, les coupes pétrolières sont si complexes qu'il est pratiquement impossible de représenter rigoureusement le phénomène. Deux méthodes d'investigation sont alors possibles ; la première consiste à explorer empiriquement le comportement d'une coupe pétrolière convenable et à étudier expérimentalement la séparation des paraffines ; une seconde méthode serait de choisir un système à nombre limité de constituants purs, sélectionnés de manière à représenter au mieux le système réel. Un examen de la littérature montre que les recherches pétrochimiques ont largement procédé suivant la première méthode et ont abouti aux différentes opérations actuelles de déparaffinage. Par contre, l'utilisation de systèmes de corps purs représentatifs du phénomène n'a pratiquement jamais été mentionnée. C'est pourtant à partir de ceux-ci qu'une interprétation thermodynamique est possible.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier les équilibres de cristallisation de paraffines lourdes à chaîne droite dans divers hydrocarbures. En nous inspirant des opérations industrielles, nous avons choisi des composés aromatiques comme second constituant. L'étude de systèmes semblables, contenant des paraffines plus légères, montre que de telles solutions donnent lieu à un eutectique simple. La composition de ces eutectiques s'enrichit en solvant lorsque le poids moléculaire du soluté croît.

Par exemple, dans le cas des systèmes mettant en jeu le benzène comme solvant aromatique (48), les coordonnées de l'eutectique passent de (- 17,9 °C, 34,5 % poids) pour le dodécane à (-8,4 °C, 46 % poids) pour le tétradécane et (-1,3 °C, 67,6 % poids) pour l'hexadécane.

Pour les paraffines plus lourdes, l'eutectique est fortement déplacé vers les zones très pauvres en paraffine, et à partir d'une certaine température nous avons constaté qu'il y avait insolubilité quasi totale dans les solvants aromatiques.

Le procédé de déparaffinage des huiles, tel qu'il est conçu, fait intervenir un mélange que l'on pourrait assimiler à un mélange quaternaire puisqu'il est constitué par une fraction hydrocarbure non cristallisable, la paraffine cristallisable, un solvant aromatique et un antisolvant constitué généralement par un corps polaire. La charge de solvant aromatique (non cristallisable) a pour but d'abaisser la viscosité du milieu afin d'en faciliter la filtration ultérieure. Du fait de la dilution, la température de cristallisation des paraffines est abaissée et on s'efforce de la relever en ajoutant l'antisolvant. Le système le plus simple qui pourrait le mieux représenter les actions réciproques du solvant et de l'antisolvant nous a paru être :

- un composé alcool aromatique lourd symbolisant la phase huile,
- une paraffine normale pure représentant la fraction cristallisable,
- un solvant aromatique pur correspondant à la charge solvant,
- un corps polaire jouant le rôle d'antisolvant.

Les critères de qualité d'un couple solvant-antisolvant sont tels que :

- la courbe de cristallisation soit déplacée vers des températures supérieures (augmentation du rendement en cristaux) ;
- la viscosité soit faible à basse température ;
- la zone de température considérée ne donne pas lieu à un phénomène de démixtion.

Comme pour la plupart des opérations de fractionnement utilisant les propriétés des équilibres entre phases, il est nécessaire de savoir mesurer et

représenter les grandeurs thermodynamiques qui régissent ces phénomènes. Le travail que nous présentons contribue à l'étude des procédés de déparaffinage des coupes pétrolières lubrifiantes sous les deux aspects que nous venons de souligner.

Dans un premier temps, l'étude théorique nous a amené à développer une application générale de la thermodynamique statistique et du principe des états correspondants. Le problème traité entre dans le cadre plus large de l'utilisation de modèles mathématiques pour définir les conditions d'une opération industrielle. En outre, l'orientation croissante de l'industrie vers la synthèse qui est un moyen d'ajustement des produits aux exigences du marché, crée un besoin grandissant de sélectionner les structures répondant aux critères de qualité. Le programme expérimental que l'on pourrait consacrer à ces problèmes de sélection risquerait de ne pas aboutir rapidement. S'il était possible de prévoir théoriquement les propriétés d'une substance à partir de sa structure moléculaire, il serait possible de guider avantageusement les travaux de synthèse.

Le travail théorique que nous avons effectué a été motivé par le besoin d'une formulation mathématique complète de l'ensemble des propriétés thermodynamiques de substances de nature différente ; en effet, compte tenu de la diversité des mélanges constituant les coupes pétrolières, il est nécessaire de disposer d'une équation d'état applicable à tous les types de structures présents dans ces systèmes.

En raison de la difficulté des problèmes théoriques posés, nous avons préféré une approche mettant en jeu les propriétés les plus sensibles d'une famille d'hydrocarbures particulièrement bien connus. C'est à partir de données expérimentales de courbes de vaporisation et de courbes de densité des paraffines linéaires (C_7 à C_{16}), que nous avons pu établir une fonction de partition universelle que nous présentons sous forme d'une fonction de variables réduites. La forme analytique trouvée s'est avérée satisfaisante pour toutes les familles d'hydrocarbures susceptibles d'exister dans les coupes pétrolières. L'application

du principe des états correspondants introduit quatre paramètres caractéristiques que nous avons pu relier aux propriétés caractéristiques disponibles habituellement (propriétés critiques et facteur acentrique).

La méthode prédictive qui en découle reste très générale puisque son application est étendue non seulement aux différents types d'hydrocarbures mais aussi aux corps simples tels que l'argon, l'oxygène ou l'azote. Dans la partie de notre travail consacrée aux mélanges, nous avons utilisé le concept des molécules polysegmentées tout en développant un certain nombre de nouvelles hypothèses concernant la nature des segments et des contacts intermoléculaires. Cette théorie permet de prédire quantitativement les grandeurs d'excès des solutions d'hydrocarbures.

Parallèlement, nous avons mené une étude expérimentale ; celle-ci nous a conduit à la réalisation et à l'application d'appareils destinés à la mesure des équilibres de cristallisation et plus particulièrement adaptés au cas des systèmes d'hydrocarbures.

Le choix des mélanges étudiés a été guidé par le souci de trouver une représentation commode du phénomène global ; nous avons cherché à recréer un milieu réunissant les conditions générales du déparaffinage. Les diagrammes ternaires et quaternaires ont été tracés dans le but d'avoir un schéma complet de l'opération telle qu'elle est pratiquée ; dans sa mise en oeuvre, en effet, les incidences respectives d'un solvant hydrocarboné et d'un corps polaire sur l'activité de la paraffine en solution sont essentielles.

Nous avons comparé les résultats de notre étude expérimentale avec l'interprétation théorique que nous avons pu faire des diagrammes de phase étudiés ; ceci nous a permis de déceler une nouvelle transition dans la phase solide de quelques paraffines linéaires et d'en estimer la température de l'enthalpie. Ces résultats s'accordent avec certaines observations partielles relatées

dans la littérature.

En annexe enfin, à côté de la partie réservée aux détails expérimentaux, nous développons les différents programmes et méthodes de calcul que nous avons traités à l'aide du calculateur CONTROL DATA 6600 et qui nous ont été utiles dans l'élaboration de notre travail.

C H A P I T R E I

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE

I. - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Nous rappelons dans ce paragraphe les principales définitions et notations des grandeurs thermodynamiques :

Energie interne : U , issue du premier principe de la thermodynamique

Enthalpie : $H = U + PV$

Entropie : S (1,1)

Enthalpie libre de Helmholtz : $A = U - TS$

Enthalpie libre : $G = H - TS$

P , V , T désignent respectivement la pression, le volume et la température.

II. - CONDITIONS D'EQUILIBRE ENTRE PHASES - ETUDE DE LA FONCTION G

Un système fermé, constitué de deux ou plusieurs phases, est dit en équilibre si les processus qui s'y déroulent sont réversibles.

Soit un système formé de N_1 moles de constituant 1, N_2 de constituant 2 etc... L'enthalpie libre $G(T, P, N_1, N_2, N_i \dots N_n)$ est une propriété extensive, c'est-à-dire une fonction homogène de degré 1 des variables N_1, N_i, N_n .

Par application du théorème d'Euler, G s'écrit à T et P constantes :

$$G = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i} N_i \quad (1,2)$$

Le potentiel chimique du constituant i est alors défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i}$$

de sorte que l'on a :

$$G = \sum_{i=1}^n N_i \mu_i \quad (1,3)$$

et

$$\sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = 0 \quad (\text{équation de Gibbs Duhem})$$

La condition d'équilibre d'un constituant i, partagé entre deux phases A et B, s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase :

$$\mu_i (A) = \mu_i (B) \quad (1,4)$$

Un système est donc en équilibre si le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans toutes les phases du système.

III. - LES SOLUTIONS

- Fugacité d'un constituant dans un mélange

La fugacité f_i d'un constituant i dans un mélange est définie par :

$$\left[d\mu_i \right]_T = RT d(\ln f_i) \quad (1,5)$$

L'équilibre de deux phases entraîne l'égalité des fugacités du constituant dans chaque phase si les états de référence sont les mêmes.

- Solutions idéales

Par définition, une solution idéale est telle que :

$$f_i = x_i f_i^\circ \quad (1,6)$$

où f_i : fugacité du constituant i dans le mélange

x_i : fraction molaire du constituant i

f_i° : fugacité du constituant i à l'état de référence : corps pur à T et P du mélange et dans le même état physique

- Propriétés des solutions idéales

Elles sont formées à partir de leurs constituants purs, sans variation de volume et sans effet enthalpique.

Si nous définissons la grandeur de mélange Z^M , correspondant à la propriété thermodynamique Z , par :

$$Z^M = Z - \sum_{i=1}^n Z_i^\circ N_i$$

où Z_i° est la valeur molaire de Z pour le constituant i à l'état de référence défini plus haut.

Les solutions idéales sont telles que :

$$H_{id}^M = 0$$

$$V_{id}^M = 0$$

$$G_{id}^M = T S_{id}^M$$

On montre de plus que $(S_{id}^M)_i = - R \ln x_i$

soit $(G_{id}^M)_i = RT \ln x_i$

- Solutions réelles

La plupart des solutions ne satisfont pas la relation (1,6) et l'enthalpie libre de mélange n'est plus due uniquement à un effet entropique. Il est commode d'introduire la notion d'activité qui permet de garder un formalisme équivalent.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (1,7)$$

Pour une solution idéale, activité et concentration sont égales.

- Grandeurs d'excès - Coefficients d'activité

Le coefficient d'activité est ainsi défini :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (1,8)$$

Nous avons défini les grandeurs idéales de mélange Z_{id}^M . Les grandeurs d'excès représentent l'écart de la grandeur considérée dans le mélange réel à cette même grandeur dans un mélange idéal.

$$Z_E = Z^M - Z_{id}^M$$

Ainsi $\bar{G}_{E_i}$ peut se calculer (énergie libre d'excès molaire) :

$$\bar{G}_{E_i} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i \quad (1,9)$$

et pour le mélange $G_E = RT \sum_i N_i \ln \gamma_i$

Pour H_E et V_E , puisque $H_{id}^M = 0$ et $V_{id}^M = 0$

$$H_E = H^M$$

$$V_E = V^M$$

Les relations liant les grandeurs d'excès molaires sont les égalités classiques de la thermodynamique.

$$\left(\frac{\partial (\bar{G}_E^i / T)}{\partial T} \right) = - \frac{\bar{H}_i^E}{T^2} \quad (1,10)$$

ou encore d'après (1,9)

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = - \frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad (1,11)$$

De même, d'après (1,2) et (1,9) :

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} = RT \ln \gamma_i \quad (1,12)$$

IV. - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES DIAGRAMMES DE PHASES

La connaissance thermodynamique des phénomènes mis en jeu dans les équilibres de phases est nécessaire dans la plupart des procédés de séparation. La thermodynamique permet d'établir les relations qui existent entre les différentes grandeurs de mélange et les propriétés des équilibres et de relier les mesures des propriétés d'équilibres de phases d'un même système.

La fonction enthalpie libre est généralement l'indication la plus utilisée

et se calcule d'après (1,9) à partir des activités des constituants.

1. - Lois des solutions diluées

Soit une solution binaire réelle dont la fraction molaire en soluté x_2 tend vers 0. On admet généralement comme un fait expérimental que la pente de la courbe représentant la fugacité f_2 du soluté en fonction de x_2 au point $x_2 = 0$ tend vers une limite finie en l'absence de phénomène de dissociation ou d'ionisation du soluté.

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{d f_2}{d x_2} = A \quad (1,13)$$

De cette hypothèse peuvent se déduire les lois sur les solutions diluées.

a. - Loi de Henry

$$f_2 = k x_2$$

A dilution infinie, la fugacité du soluté est proportionnelle à sa fraction molaire.

b. - Loi de Raoult

$$f_1 = f_1^\circ x_1$$

A dilution infinie en soluté, la fugacité du solvant est proportionnelle à sa fraction molaire, quelque soit le soluté envisagé.

2. - Diagrammes binaires liquide solide

a. - Corps purs

Les conclusions tirées de l'équation (1,1) montrent que l'équilibre

entre les phases liquide et solide d'un corps pur, a lieu sous une pression donnée, à température constante. La fusion, comme la vaporisation, s'accompagne d'un effet thermique ΔH et d'une variation de volume ΔV liés par la relation de Clapeyron.

$$\frac{d P}{d T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

b. - Solutions

Les diagrammes d'équilibres liquide et solide des solutions ne sont que très peu affectés par la pression. D'autre part, les formes possibles sont généralement peu rencontrées en équilibre liquide-vapeur.

α - Diagrammes d'équilibre des mélanges binaires

Les trois variables qui peuvent affecter un système binaire sont la pression, la température et la concentration. Cependant, dans la plupart des opérations de cristallisation, les effets de la pression sont négligeables. L'équilibre se représente sous forme d'un diagramme isobare, température, concentration.

• Système à simple eutectique

Correspondant à l'hétéroazéotropie en distillation, ces systèmes sont très fréquents ; la phase solide est constituée par un cristal pur (Figure 1-a). Si une solution représentée par le point x est refroidie, le solide A pur cristallise à la température T_x . La solution s'enrichit en constituant B et le système se déplace jusqu'au point E suivant la courbe XE. Il en est de même pour le point z.

• Systèmes donnant naissance à des solutions solides

Correspondant aux équilibres liquide-vapeur de constituants miscibles, ces formes sont encore souvent rencontrées ; la phase solide est constituée en

fait par les deux composants. L'application de la règle des phases implique que seules deux phases homogènes peuvent exister : un liquide homogène et une solution solide. Les formes possibles sont représentées par les Figures 1-b et 1-c.

Figure 1-b : Tout point situé au dessus du liquidus représente un système complètement liquide.

Tout point situé au-dessous du solidus représente un système complètement solide.

Tout point situé entre le liquidus et le solidus représente un mélange en équilibre de liquide et de solution solide.

Figure 1-c : Système relativement rare, correspondant à l'azéotropie

Le point M n'est pas un eutectique ; la courbe du liquidus est continue et tangente en M au solidus.

• Formation de composés définis

Les constituants du mélange forment des systèmes solides de composition définie, qui peuvent :

- soit coexister en équilibre avec un liquide de même composition (point de fusion congruent M) (Figure 1-d),

- soit se décomposer (point de fusion incongruent I) avant leur point de fusion congruent (Figure 1-e).

β - Systèmes ternaires

L'application de la règle des phases aux systèmes à trois composants indique que quatre variables indépendantes caractérisent une telle phase : pression, température et concentration de deux des trois constituants.

$$V = 3 + 2 - 1$$

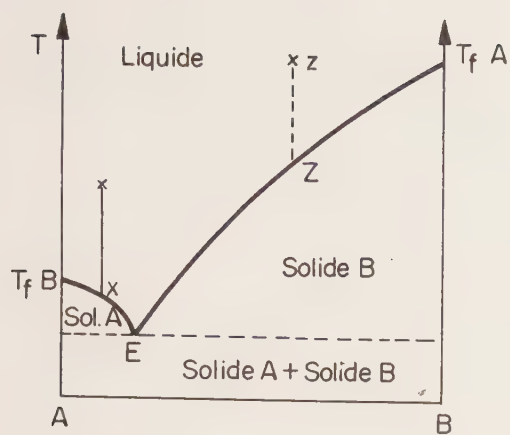


Fig. 1a.

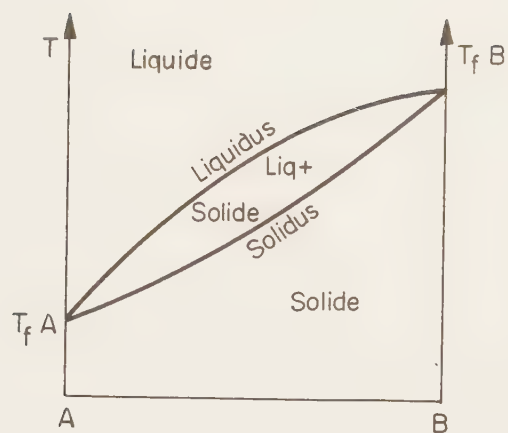


Fig. 1b.

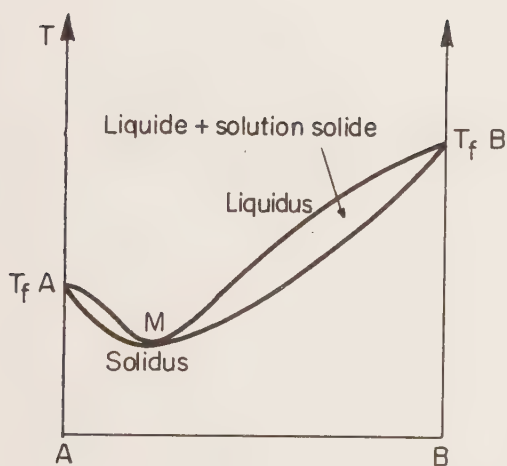


Fig. 1c.

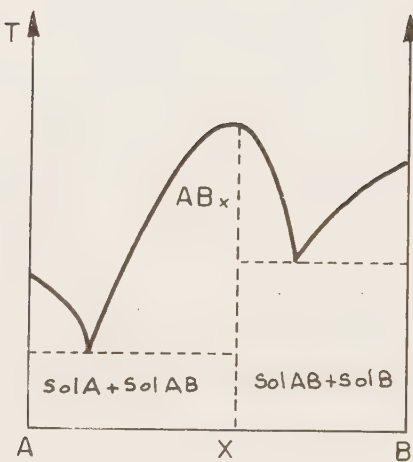


Fig. 1d.

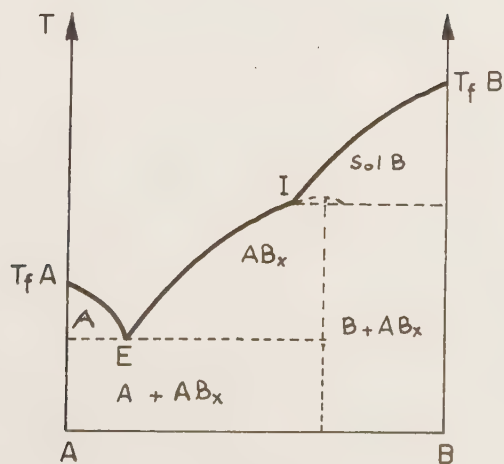


Fig. 1e.

Il est impossible de représenter dans le plan les effets des quatre variables possibles. Cependant, pour les équilibres liquide-solide, l'influence de la pression peut à nouveau être négligée.

• Diagrammes ternaires isothermes

La composition d'un diagramme ternaire peut se représenter sur un diagramme triangulaire. Deux possibilités sont à envisager :

- triangle équilatéral (Figure 2-a),
- triangle rectangle isocèle (Figure 2-b).

Les quantités des constituants A, B et C d'une solution M sont représentées par les distances du point M aux côtés du triangle. La représentation équilatérale est la plus généralement adoptée.

• Représentation en fonction de la température

Les conventions précédentes peuvent être conservées pour représenter les évolutions des diagrammes de cristallisation en fonction de la température. Chaque face du prisme de la Figure 3-a est un diagramme binaire concentration-température défini précédemment.

La représentation est faite dans le cas le plus courant de systèmes à eutectique simple. Cependant il est possible de composer toutes les formes des Figures 1 (a-b-c-d).

Les eutectiques binaires sont représentés par les points E, F, G. Le point H qui indique la température la plus basse à laquelle le liquide et le solide peuvent coexister est un point eutectique ternaire.

Toute section droite isotherme, située à une température $T < T_H$, représente un système complètement solide.

Au dessus de TH les sections sont représentées par des diagrammes triangulaires où les domaines d'existence des phases solide et liquide sont limités par des lignes passant par les intersections du plan de cote T avec les surfaces de cristallisation. La Figure 3-b représente les genres de diagrammes obtenus.

8 - Systèmes quaternaires

Un raisonnement analogue au précédent permet d'écrire le nombre de variables indépendantes d'un système quaternaire :

$$V = 4 + 2 - 1 = 5$$

En négligeant à nouveau l'influence de la pression, le système est défini par la température et la concentration de trois de ses constituants.

Dans des conditions isothermes, le système est représenté par un tétraèdre dont les arêtes figurent les six systèmes binaires. Comme précédemment, la composition des différentes sortes d'isothermes de cristallisation ternaires est possible. Les lignes d'équilibres isothermes définissent alors des nappes d'équilibre. La Figure 4 représente un isotherme de cristallisation d'un système quaternaire dans le cas où un seul solide (pur) B cristallise. Tout point M, tel que le segment BM coupe la surface EDF, sera situé dans la zone à une seule phase liquide pure. Si BM ne coupe pas la nappe, M est le point représentatif d'un système biphasique.

• Représentation en fonction de la température

Il est impossible de représenter un tel système simplement. Il faut choisir de fixer une autre variable -la concentration d'un des constituants- pour pouvoir se ramener au problème de la Figure 3-a.

• Autres modes de représentation

Les systèmes quaternaires susceptibles de donner naissance à une phase solide, ont été étudiés en chimie minérale. Les représentations adoptées dans ces

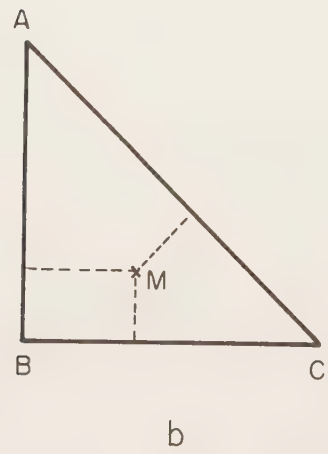
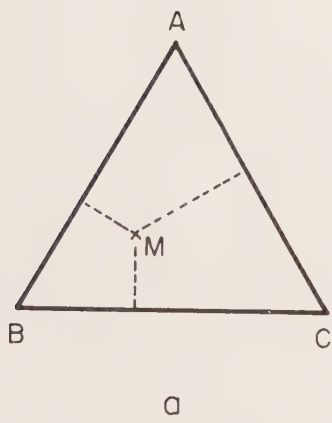


Fig. 2.

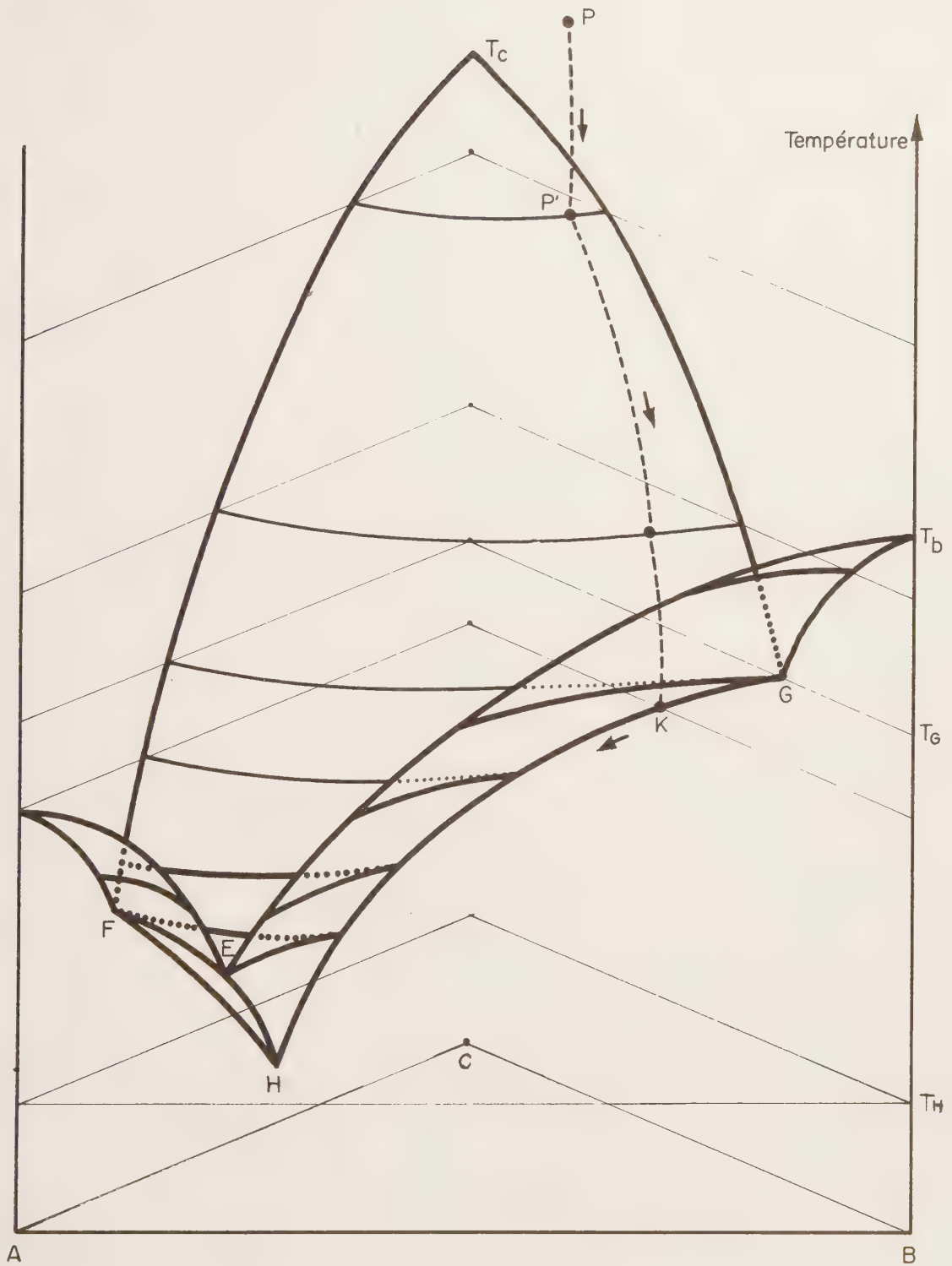
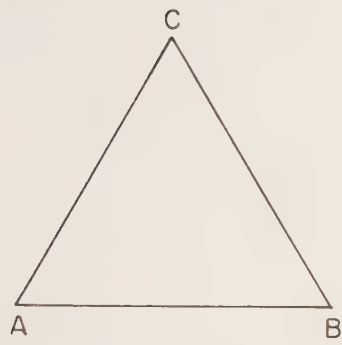
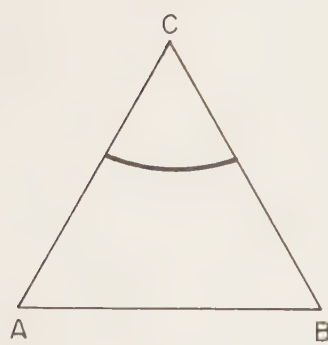


Fig.3a.

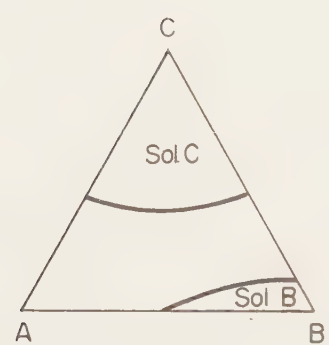
Solidification d'un système ternaire à Eutectique. Evolution du point de cristallisation d'une solution ternaire représentée par le point P.



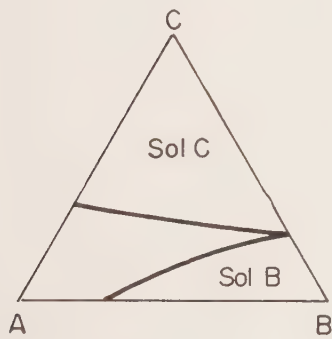
$T > T_c$ 1 liquide



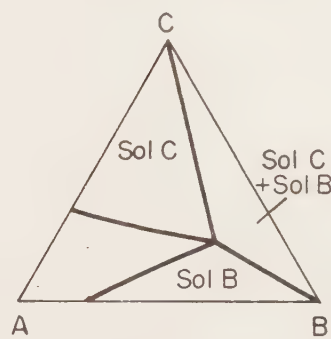
$T_b < T < T_c$
1 liquide + 1 solide



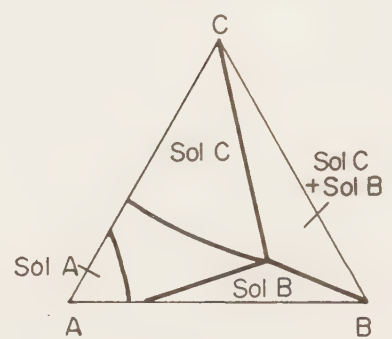
$T_g < T < T_b$
1 liquide 2 solides



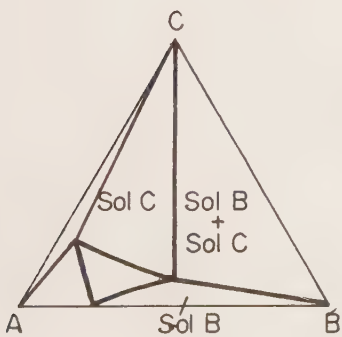
$T = T_g$



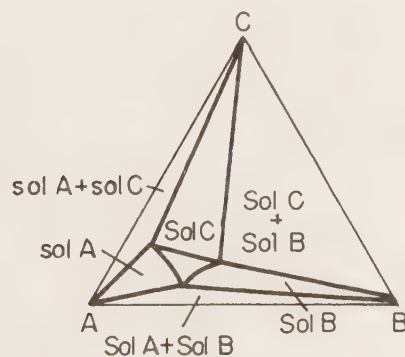
$T_a < T < T_g$
1 liquide + 2 solides



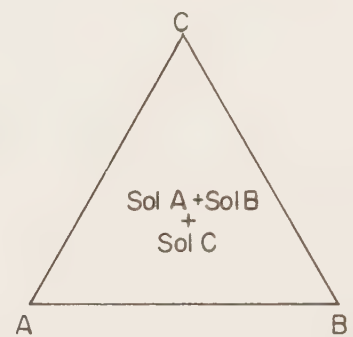
$T_f < T < T_g$
1 liquide + 3 solides



$T = T_e$
1 liquide + 3 Solides



$T_h < T < T_e$
1 liquide + 3 solides



$T < T_h$
3 solides

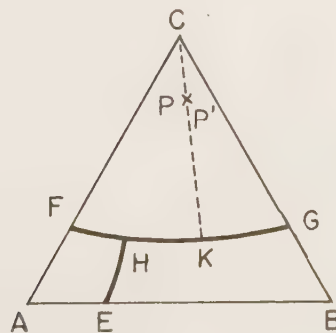


Fig.3 b. Projection de l'évolution du point de cristallisation de la solution P lorsque C cristallise seul la proportion de A par rapport à B reste invariable.

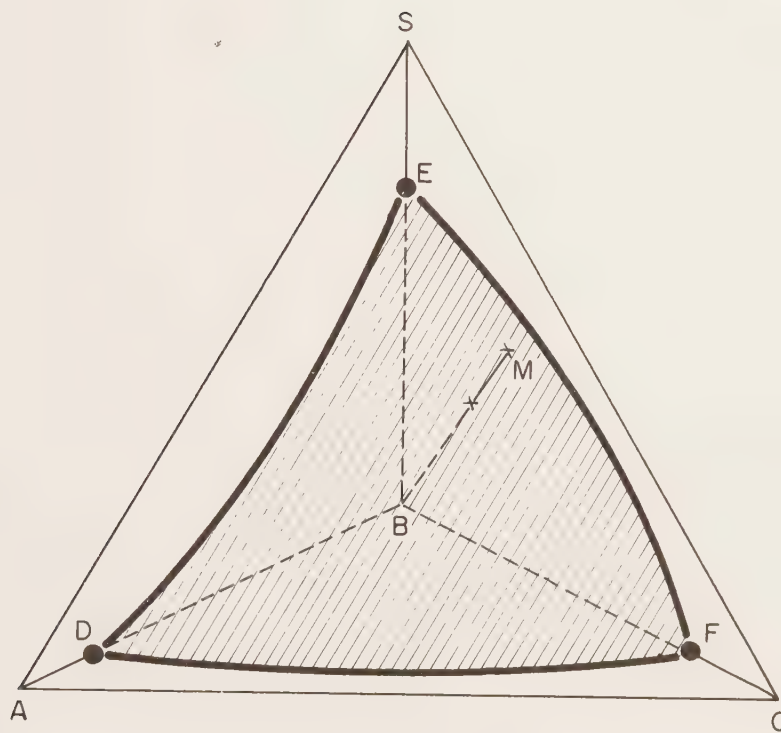


Fig. 4.

cas sont variables. Il faut citer cependant le modèle isotherme "prisme triangulaire et la projection de Jänecke qui exclut l'un des constituants (généralement le solvant S) du diagramme (cas de la cristallisation des solutions aqueuses de sels à ions communs).

C H A P I T R E I I

THERMODYNAMIQUE DES LIQUIDES NON POLAIRES

I. - INTRODUCTION

Malgré les progrès récents effectués dans l'application des fonctions de distribution radiale (28) pour le calcul des propriétés thermodynamiques, l'utilisation de modèles reste un moyen efficace de traiter les problèmes posés par les molécules à géométrie complexe. Celles-ci doivent être caractérisées par un facteur structural car un potentiel d'interaction moléculaire à symétrie sphérique n'est pas suffisant. Dans le cadre de notre étude du déparaffinage des huiles, nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés des mélanges contenant des paraffines normales à longue chaîne.

A la suite de Prigogine (34), de nombreux auteurs ont développé des fonctions de partition configurationnelles pour des molécules complexes en faisant appel au modèle cellulaire (18). Sans faire appel à un modèle particulier, Brown (6) a fait une théorie générale des solutions dites "conformes", pour les substances qui obéissent aux hypothèses de la théorie des états correspondants à deux paramètres. Le modèle d'interactions de groupes présenté ici s'appuie sur la théorie des solutions conformes utilisée dans le cas de segments quasi-sphériques. Il est appliqué à tous les types d'hydrocarbures et à quelques autres corps non polaires. La fonction de partition configurationnelle analytique sur laquelle est basé le modèle est obtenue à partir de propriétés des corps purs ; il suffit de quatre paramètres caractéristiques qui sont corrélables avec les propriétés critiques et le facteur acentrique.

De nouvelles règles de pondération et de mélange qui généralisent les hypothèses de Kreglewski (24) sur la nature des contacts intermoléculaires

permettent d'interpréter deux paramètres caractéristiques en termes de groupes et de les utiliser dans une fonction de partition moléculaire des mélanges.

II. - THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

1. - Ensemble canonique

Soit un ensemble constitué d'un grand nombre n de systèmes i formés chacun de N particules. Tous ces systèmes sont supposés se trouver dans des enceintes de même volume, à la même température. De plus, ces systèmes étant en contact, supposons qu'il y a échange d'énergie, de sorte que l'énergie totale de l'ensemble reste constante. Il résulte des définitions de l'ensemble canonique, les équations de contrainte :

$$\begin{aligned} n \bar{E} &= \sum_i n_i E_i \\ n &= \sum_i n_i \end{aligned} \tag{2,1}$$

Le nombre de configurations qui correspondent à une répartition $(n_1, n_2, \dots, n_i)$ des systèmes dans les états $(1, \dots, i)$ est :

$$t = \frac{n!}{\prod_i n_i!} \tag{2,2}$$

La distribution la plus probable est obtenue en cherchant le maximum de t , compte tenu des contraintes (2,1).

L'application de la formule de Stirling à l'équation (2,2) donne :

$$\ln t = n \ln n - n - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i)$$

et en différenciant :

$$d (\text{Ln } t) = \sum_i \frac{\partial (\text{Ln } t)}{\partial n_i} d n_i = - \sum_i \text{Ln } n_i d n_i$$

L'utilisation de la méthode des multiplicateurs de Lagrange, compte tenu des contraintes (2,1), fournit la condition pour la distribution la plus probable :

$$\frac{\partial (\text{Ln } t)}{\partial n_i} + \alpha \frac{\partial n}{\partial n_i} - \beta \frac{\partial (n \bar{E})}{\partial n_i} = 0 \quad \text{pour tout } i$$

soit encore :

$$- \text{Ln } n_i + \alpha - \beta E_i = 0 \quad n_i = e^{\alpha} e^{-\beta E_i}$$

Le terme e^{α} peut s'éliminer par la contrainte (2,1) :

$$\sum n_i = n = e^{\alpha} \sum e^{-\beta E_i}$$

Il vient alors immédiatement :

$$\frac{n_i}{n} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}}$$

La fonction de partition canonique est définie par :

$$Q = \sum_i^n e^{-\beta E_i} \quad (2,3)$$

Q est une fonction du volume, de N (par l'intermédiaire de E_i) et de β et s'écrit $Q(v, N, \beta)$.

On peut alors calculer la probabilité n_i/n de trouver un système dans l'état i :

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$$

ainsi que l'énergie moyenne $\bar{E}$:

$$\bar{E} = \frac{\sum n_i}{n} E_i = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,v} = \left(\frac{\sum E_i e^{-\beta E_i}}{Q} \right) \quad (2,4)$$

La pression du système est obtenue en faisant la moyenne des pressions des systèmes dans la distribution la plus probable :

$$\bar{P} = \sum \frac{n_i}{n} \left(\frac{\partial E_i}{\partial v} \right)_{\beta, N}$$

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right)_{\beta, N}$$

2. - Fonction de partition d'un fluide réel

Supposons que l'énergie d'un système i puisse se mettre sous la forme d'une somme d'énergies indépendantes pour chacune des particules j de masse m de ce système :

$$E_i = \sum_{j=1}^N \left(\epsilon_{ji \text{ int}} + \frac{p_{xji}^2 + p_{yji}^2 + p_{zji}^2}{2m} \right) + U_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2,6)$$

où $\epsilon_{ji \text{ int}}$

représente l'énergie de la particule j du système i qui ne dépend ni des positions ni des moments cinétiques des particules ;

p_{xji} , p_{yji} , p_{zji}
 U_i

sont les moments cinétiques que nous supposons indépendants
est l'énergie du système i qui ne dépend que des positions
 $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i(x_i, y_i, z_i) \dots, \vec{r}_N)$ des N particules dans le système i.

En tenant compte des équations (2,3) et (2,6), la fonction de partition

canonique s'écrit :

$$Q = \sum_{i=1}^n \left\{ \prod_{j=1}^N \left(e^{-\beta \varepsilon_{ji \text{ int}}} e^{-\beta \frac{(p_{xji}^2 + p_{yji}^2 + p_{zji}^2)}{2m}} \right) e^{-\beta U_i} \right\}$$

Lorsque nous considérons l'ensemble des systèmes, la somme $\sum_i$ se fait sur toutes les valeurs de $\varepsilon_{ji \text{ int}}$ sans limitation ; toutes les valeurs des états quantiques internes de la première des particules doivent être combinées avec toutes les valeurs de la seconde etc ... ; cependant, en faisant cela, on ne tient pas compte de l'indiscernabilité des particules dans les systèmes et, comme tous les états quantiques sont différents, l'énergie $E_{i \text{ int}}$ d'un système peut être obtenue de $N!$ façons différentes. Dans ces conditions Q s'écrit :

$$Q = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left\{ \sum_{i=1}^n e^{-\beta \varepsilon_{ji \text{ int}}} \right\} \sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^N \left(e^{-\beta \frac{p_{xji}^2 + p_{yji}^2 + p_{zji}^2}{2m}} \right) e^{-\beta U_i} (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

ou encore en posant :

$$q_{i \text{ int}}^N = \prod_{j=1}^N \left\{ \sum_{i=1}^n e^{-\beta \varepsilon_{ji \text{ int}}} \right\}$$

$$Q = \frac{q_{i \text{ int}}^N}{N!} \sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^N \left(e^{-\beta \frac{p_{xji}^2 + p_{yji}^2 + p_{zji}^2}{2m}} \right) e^{-\beta U_i} (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2,7)$$

La définition de l'énergie E_i par l'équation (2,6) et l'équation (2,7) permet de déterminer un système i par un jeu de moments cinétiques

$$p \left\{ \begin{array}{ccc} p_{x1} & p_{y1} & p_{z1} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ p_{xN} & p_{yN} & p_{zN} \end{array} \right\} \text{ et de coordonnées } \left(\vec{r}_1 (x_1, y_1, z_1), \dots, \vec{r}_N (x_N, y_N, z_N) \right)$$

en plus des états quantiques des particules.

L'état d'un système est donc déterminé dans l'espace des phases à

6N dimensions.

Pour passer à l'écriture de l'équation (2,7) en utilisant des fonctions d'énergie continues des 6N variables, il faut considérer le principe d'incertitude. Les niveaux d'énergie sont discrétisés. Cependant, on ne peut distinguer deux niveaux E et $E + \delta E$ ($\delta p, \delta r$) si

$$\delta p \delta r \leq h$$

Dans l'espace des phases, le volume unitaire est h^{3N} .

La sommation (2,7) peut être remplacée par l'intégrale (2,8)

$$Q = \frac{q_{int}^N}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_{j=1}^N \frac{p_{xji}^2 + p_{yji}^2 + p_{zji}^2}{2m}} e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2,8)$$

Comme, de plus, les variables p et r sont supposées indépendantes, l'équation (2,8) s'écrit :

$$Q = \frac{q_{int}^N}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_{j=1}^N \frac{p_{xji}^2 + p_{yji}^2 + p_{zji}^2}{2m}} d\vec{p}_1, \dots, d\vec{p}_N \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

La première intégrale a pour valeur $(2\pi m/\beta)^{1/2}$ par degré de liberté.

Q s'écrit alors :

$$Q = \frac{q_{int}^N}{N!} \cdot \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\beta h^2} \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2,9)$$

On convient de désigner par intégrale configurationnelle la quantité

$$Q_{conf} = \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2,10)$$

Elle peut se calculer si l'expression de U est connue.

Remarquons que pour un gaz parfait, l'intégrale configurationnelle n'est pas nulle. En effet, en prenant $U = 0$ en tout point :

$$Q_{\text{conf}}^{\circ} = \frac{1}{N!} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

$$Q_{\text{conf}}^{\circ} = \frac{v^N}{N!} \quad (2,11)$$

La fonction de partition pour le gaz parfait est alors :

$$Q = \frac{q_{\text{int}}^N}{N!} \left(\frac{2 \pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} v^N$$

l'application de l'équation (2,5) donne :

$$\bar{P} = \frac{N}{\beta v}$$

d'où il est aisé de tirer

$$\beta = \frac{N}{RT} = \frac{1}{kT} \quad (2,12)$$

3. - Fonctions thermodynamiques - Grandeurs configurationnelles

Considérons l'ensemble des n systèmes dont le nombre N de particules est fixé. En différenciant l'expression de l'énergie moyenne nous obtenons :

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^n p_i E_i$$

$$d\bar{E} = \sum_{i=1}^n p_i dE_i + \sum_{i=1}^n E_i dp_i \quad (2,13)$$

Comme E_i n'est fonction que du volume et de N , le premier terme de la

somme devient :

$$\sum_{i=1}^n p_i dE_i = \sum_{i=1}^n p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial v} \right)_{N, \beta} dv = - \bar{P} dv \quad (2,14)$$

par application de (2,5).

$\sum_i p_i dE_i$ est donc égal au travail des forces de pression, et conformément au premier principe de la thermodynamique par lequel :

$$d\bar{E} = dq + dw \quad (2,15)$$

nous poserons

$$\sum_{i=1}^n p_i dE_i = dw \quad (2,16-a)$$

et par conséquent

$$\sum_{i=1}^n E_i dp_i = dq \quad (2,16-b)$$

Exprimons maintenant E_i en fonction de p_i

$$E_i = -\frac{1}{\beta} \left[\ln p_i + \ln Q \right]$$

en portant dans l'équation (2,16-b)

$$-\frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^n \ln p_i dp_i - \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^n \ln Q dp_i = dq$$

Si nous tenons compte de la condition $\sum_{i=1}^n p_i = 1$, il vient :

$$-\frac{1}{\beta} \sum \ln p_i dp_i = dq$$

En introduisant le résultat de l'équation (2,12) la thermodynamique

défini la fonction entropie par :

$$dS = -k \sum_{i=1}^n \ln p_i \, dp_i = \frac{dq}{T} \quad (2,17)$$

(2,15) et (2,16) donnent alors :

$$d\bar{E} = T dS - P dv$$

En portant l'expression de $\bar{E} = \sum_{i=1}^n p_i E_i$ dans (2,17) on trouve facilement l'expression de S :

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + k \ln Q$$

Toutes les fonctions thermodynamiques classiques sont alors calculables :

Energie
$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \quad (2,18)$$

Pression
$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial v} \right)_T \quad (2,19)$$

Enthalpie libre d'Helmoltz
$$A = E - TS = -kT \ln Q \quad (2,20)$$

Appelons Q_{int} la partie de Q ne dépendant pas de l'état du fluide considéré. D'après (2,10) nous avons :

$$Q = Q_{int} \cdot Q_{conf}$$

A s'écrit alors :

- pour un liquide
$$A_L = -kT \ln Q_{int} - kT \ln Q_{conf}$$

- pour un gaz parfait
$$A_O = -kT \ln Q_{int} - kT \ln \frac{v^N}{N!}$$

En définissant

$$A_{\text{conf}} = - kT \ln Q_{\text{conf}}$$

nous tirons

$$A_{\text{conf}} = A_L - A_O - kT \ln Q_{\text{conf}}^{\circ}$$

$$U_{\text{conf}} = E_L - E_O$$

$$C_{V_{\text{conf}}} = C_{V_L} - C_{V_O} = \left(\frac{\partial U_{\text{conf}}}{\partial T} \right)_v \quad (2,21)$$

$$H_{\text{conf}} = H_L - H_O + RT$$

Les grandeurs configurationnelles se calculent par

$$A_{\text{conf}} = - kT \ln Q_{\text{conf}} \quad (2,20-a)$$

$$U_{\text{conf}} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{conf}}}{\partial T} \right)_v \quad (2,18-a)$$

$$P_{\text{conf}} = kT \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{conf}}}{\partial v} \right)_T \quad (2,19-a)$$

III. - PRINCIPE DES ETATS CORRESPONDANTS

L'idée de base du principe des états correspondants appliqué aux fluides est de trouver une forme de la fonction de partition configurationnelle qui soit telle que l'on puisse exprimer les propriétés thermodynamiques configurationnelles sous la forme de fonctions universelles de groupes sans dimension. Bien que certains développements aient été introduits de manière empirique antérieurement, le traitement théorique original a été présenté par Pitzer (33) en 1939. Dès lors, les conditions d'application du principe des états correspondants pour un système

ont été clairement définies. Elles peuvent se résumer en quatre points :

1. - La fonction de partition de l'ensemble canonique pour le fluide doit pouvoir être factorisée en termes de translation, de vibration, de rotation et de configuration. Les énergies de translation et de rotation doivent être entièrement indépendantes. Ceci exclut les molécules qui donnent lieu à des liaisons hydrogène ou à des interactions spécifiques entre atomes et groupes d'atomes.

2. - Les niveaux internes d'énergie d'une molécule individuelle sont indépendants de la densité.

3. - Les termes de translation et de configuration de la fonction de partition sont supposés indépendants de tout effet quantique. Ceci limite le principe des états correspondants aux molécules de masse supérieure à celle du néon.

4. - La dernière condition concerne l'expression de l'énergie potentielle du système $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$.

a. - Dans le cas le plus simple, cette énergie est supposée résulter de la somme des énergies de paires entre molécules (paires $\alpha \beta$) :

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{\alpha > \beta}^N u(r_{\alpha\beta}) \quad (2,22)$$

Le potentiel d'interaction intermoléculaire est alors mis sous la forme d'un produit d'un paramètre d'énergie et d'une fonction sans dimension caractérisant les distances intermoléculaires.

$$u(r) = \epsilon^* \psi\left(\frac{r}{\sigma^*}\right) \quad (2,23)$$

En introduisant les équations (2,22) et (2,23) dans l'expression (2,9) de la fonction de partition, il vient pour Q_{conf} (2,10)

$$Q_{\text{conf}} = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp - \beta \varepsilon^* \sum_{\alpha > \beta}^N \psi \left(\frac{r_{\alpha\beta}}{\sigma^*} \right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$$

soit encore

$$Q_{\text{conf}} = \frac{(N \sigma^*)^{3N}}{N!} \int \dots \int \exp - \beta \varepsilon^* \sum_{\alpha > \beta}^N \psi \left(\frac{r_{\alpha\beta}}{\sigma^*} \right) d\left(\frac{x_1}{N \sigma^*}\right) d\left(\frac{y_1}{N \sigma^*}\right) d\left(\frac{z_1}{N \sigma^*}\right) \dots d\left(\frac{x_N}{N \sigma^*}\right) d\left(\frac{y_N}{N \sigma^*}\right) d\left(\frac{z_N}{N \sigma^*}\right)$$

Dans ces conditions Q_{conf} s'écrit :

$$Q_{\text{conf}} = \frac{\sigma^{*3N}}{N!} Q' \left(\beta \varepsilon^*, \frac{v}{\sigma^{*3}}, N \right)$$

En tenant compte de l'extensivité de la propriété A donnée par (2,20) il vient :

$$Q_{\text{conf}} = \frac{\sigma^{*3N}}{N!} \left[q \left(\frac{kT}{\varepsilon^*}, \frac{v'}{\sigma^{*3}} \right) \right]^N \quad (2,24)$$

où $v' = \frac{v}{N}$

Ces calculs ont été appliqués avec succès à des molécules de taille relativement faible et dont la symétrie sphérique permet de négliger les effets d'orientation.

b. - Dès que la structure géométrique devient plus complexe ou que d'une manière générale, l'énergie d'interaction entre deux molécules dépend de leur distance, de leur orientation et de leur environnement, les états correspondants à deux paramètres ne s'appliquent plus. On peut cependant étendre le principe en

introduisant un nouveau paramètre lié à la structure de la molécule.

L'expression du potentiel, et par suite de la fonction de partition configurationnelle, devient plus délicate. Dans le cas des fluides denses, le modèle de réseau puis plus tard le modèle cellulaire ont introduit les effets de taille dans l'expression de Q_{conf} . La théorie des r mers présentée par Prigogine est à la base de progrès considérables réalisés dans la représentation des propriétés de molécules à motifs répétés tels que les polymères. La forme de la fonction de partition obtenue est comparable à l'expression (2,24)

$$Q_{\text{conf}} = \sigma^{-3Nc} \left[q(\tilde{T}, \tilde{v}) \right]^{Nc}$$

où les quantités $\tilde{T}$ et $\tilde{v}$ sont réduites par l'intermédiaire de deux paramètres $\tilde{\epsilon}^*$ et $\tilde{\sigma}^*$ et où le paramètre c est une quantité caractéristique tenant compte des degrés de liberté externes de la molécule. Des modifications ont fait progresser cette théorie en vue de son application à des structures moléculaires plus variées. D'autres développements empiriques ont été proposés par différents auteurs introduisant un troisième paramètre déterminé à partir des écarts de certaines propriétés à la loi des états correspondants à deux paramètres (facteur acentrique de Pitzer (32), facteur de Riedel (39)).

c. - Lorsque les molécules envisagées présentent une polarité relativement faible il est encore possible, moyennant un nouveau paramètre structural, d'appliquer le principe des états correspondants.

d. - Lorsque la polarité est suffisante pour provoquer des phénomènes d'association, les premières conditions d'application du principe des états correspondants ne sont plus remplies.

Une autre formulation possible du principe des états correspondants est possible en introduisant une substance de référence. Les homologues concernés par l'application du principe doivent alors se "conformer" au potentiel d'interaction

et d'une manière plus générale aux propriétés de la substance de référence

Cette méthode est d'autant plus pratique qu'elle ne nécessite pas la connaissance des propriétés moléculaires des substances considérées mais simplement leur rapport aux grandeurs caractéristiques de la substance de référence. Une analyse des propriétés thermodynamiques des différents homologues fournit généralement les paramètres moléculaires nécessaires.

IV. - REPRESENTATION DES PROPRIETES CONFIGURATIONNELLES DES LIQUIDES PURS

Le but de notre travail est de trouver une forme de l'intégrale configurationnelle Q_{conf} qui puisse servir de base au calcul des propriétés de la phase liquide des hydrocarbures présents dans les coupes pétrolières. Nous avons construit Q_{conf} à partir de propriétés expérimentales telles que les chaleurs spécifiques, les volumes molaires et les tensions de vapeur.

L'application du principe des états correspondants revient à trouver des nombres sans dimension qui permettent d'exprimer sous forme de relations universelles, la dépendance des propriétés configurationnelles en fonction des variables thermodynamiques. Pour cela des quantités réduites sont définies, comme le rapport d'une grandeur thermodynamique à une valeur caractéristique de cette grandeur déterminée pour chaque substance.

1. - Etats correspondants et chaleurs spécifiques

Afin de construire une fonction de partition configurationnelle par intégrations successives, nous avons d'abord cherché une fonction universelle pour la chaleur spécifique configurationnelle à volume constant.

Celle-ci n'est pas nulle comme cela est supposé par Eyring (10),

Prigogine (34) et Flory (11) mais elle varie avec la température comme l'a souligné Hermesen (20) et aussi avec le volume. Comme les données de C_v ne sont bien connues que le long de la courbe de saturation, et non pas en fonction des variables indépendantes T et v , nous sommes amené à supposer que C_v ne dépend que de la température ; nous discutons dans l'annexe la validité de cette hypothèse en nous aidant des données expérimentales récentes de Goodwin (14).

En étudiant les chaleurs spécifiques à volume constant des alcanes linéaires allant de l'heptane à l'hexadécane, nous avons trouvé l'existence d'une fonction universelle qui introduit deux paramètres caractéristiques T^* et v^* .

Une étude numérique des données a permis de calculer :

$$\tilde{C}_v = \frac{0,155}{\tilde{T}^2} - \frac{3,32}{\tilde{T}} + 17,45 \quad (2,25)$$

où
$$\tilde{C} = \frac{C_{v \text{ conf}}}{C^*}$$

(Figure 5)

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$$

2. - Energies configurationnelles

L'intégration de l'équation (2,21) compte tenu du résultat (2,25) permet de calculer U_{conf} :

$$U_{\text{conf}} = \int C_{v \text{ conf}} dT = T^* C^* \int \tilde{C}_v d\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

$$U_{\text{conf}} = T^* C^* \left(-\frac{0,155}{\tilde{T}} - 3,32 \ln \tilde{T} + 17,45 \tilde{T} + g(v) \right) \quad (2,26)$$

où $g(v)$, provenant de l'intégration, est une fonction du volume seulement.

Nous avons utilisé les valeurs expérimentales de U_{conf} afin de tracer la courbe $g(v)$ à partir des valeurs tirées de l'équation (2,26).

Ces données ont été obtenues à partir de l'équilibre liquide vapeur (40) en tenant compte de l'imperfection de la phase vapeur (27). Les points représentatifs se placent sur une même hyperbole. La Figure 6 représente la fonction $g(v)$

$$- g(v) = \frac{348}{v} + 7,10 \quad (2,27)$$

où v est exprimé en cm^3/mole

3. - Construction de la fonction de partition

En intégrant l'équation (2,18-a), compte tenu des équations (2,26) et (2,27), il apparaît une fonction inconnue $H(v)$:

$$\ln Q_{\text{conf}} = \frac{3 C^*}{k} \left[\frac{0,0259}{\tilde{T}^2} + \frac{1,107}{\tilde{T}} \ln \tilde{T} + \frac{3,473}{\tilde{T}} + 5,816 \ln \tilde{T} + H(v) \right] + \frac{C^* T^*}{kT} \frac{348}{v} \quad (2,28)$$

C'est l'analyse des propriétés volumétriques qui permet de déterminer $H(v)$. En effet, en substituant l'équation (2,28) dans l'équation (2,19) il vient

$$\left(\frac{\partial H(v)}{\partial v} \right)_T = \frac{P + C^* T^* \frac{348}{v}}{3 C^* T}$$

$H(v)$ ne dépendant pas de la température, son expression est donnée par :

$$H(v) = \frac{1}{3 C^*} \int \frac{Pv + T^* C^* \frac{348}{v}}{T v} dv \quad (2,29)$$

$\tilde{c}_v$

$$\tilde{c}_v = \frac{0.155}{\tilde{T}^2} - \frac{3.320}{\tilde{T}} + 17.45$$

- × C₁₆
- C₁₅
- △ C₁₄
- C₁₃
- + C₁₂
- * C₁₁
- Φ C₁₀
- C₉
- Ψ C₈
- C₇

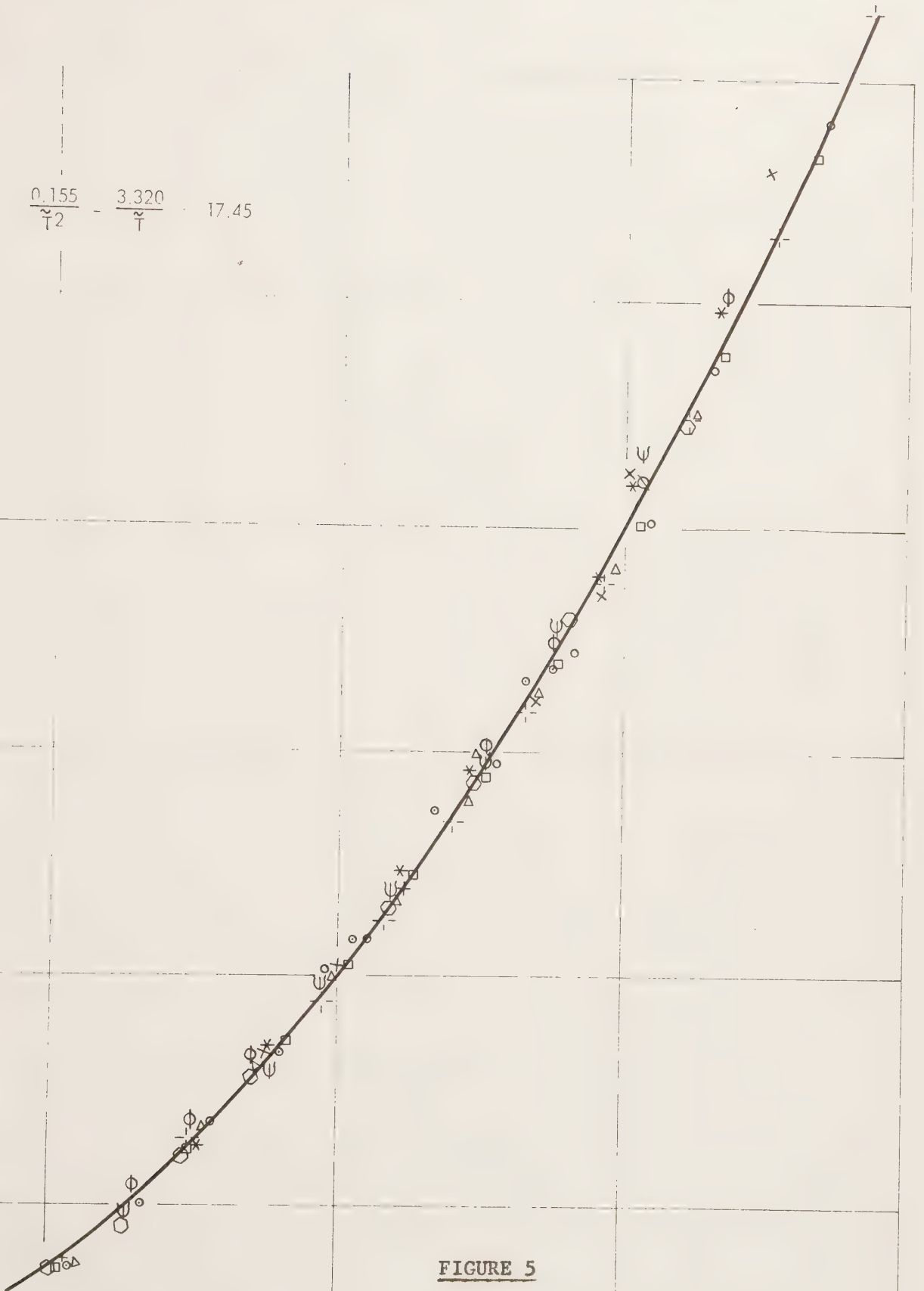


FIGURE 5

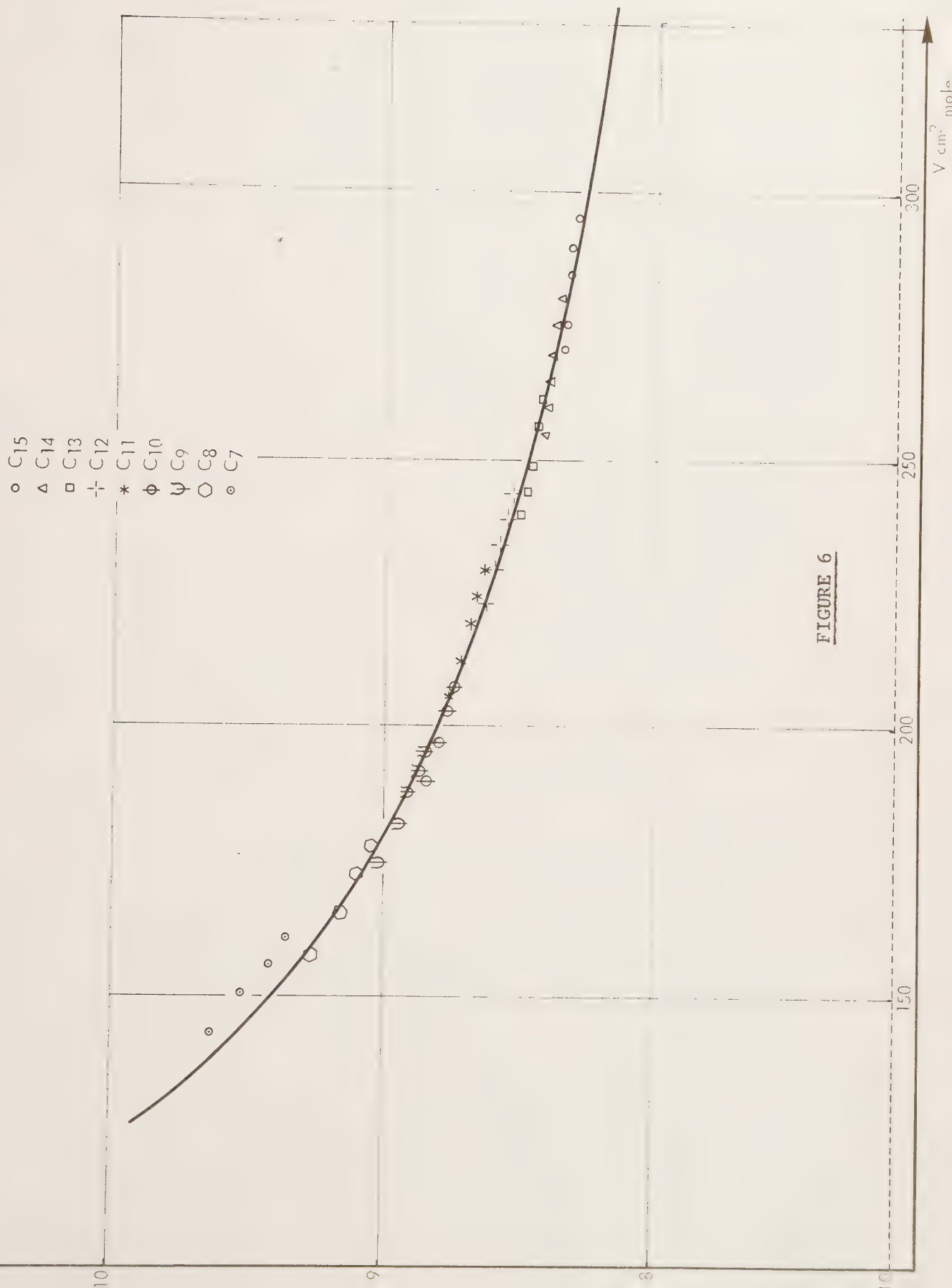


FIGURE 6

Nous traiterons le cas particulier de l'équation du volume liquide à pression nulle, qui concerne la plupart des opérations qui nous intéressent. En appliquant le principe des états correspondants aux volumes liquides à pression ordinaire, nous introduisons un troisième paramètre v^* . Tous les points représentatifs des paraffines se placent alors sur une même courbe :

$$\frac{v}{v^*} = f \left(\frac{T}{T^*} \right) \quad (\text{Figure 7})$$

Nous pouvons conserver pour l'expression du volume réduit, l'équation proposée par Eyring (10) et adoptée par Prigogine (34) et Flory (11)

$$\tilde{T} = \tilde{v}^{-1} \quad \tilde{v}^{-4/3} \quad (2,30)$$

où $\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$ et $\tilde{v} = \frac{v}{v^*}$

En calculant l'expression (2,29), pour une pression nulle, compte tenu de l'équation (2,30), il vient :

$$R(v) = \frac{348}{v^*} \ln (\tilde{v}^{1/3} - 1) + \frac{k}{3 C^*} \left(N \xi + \ln \frac{v^{*N}}{N!} \right) \quad (2,31)$$

ξ est une constante d'intégration sans dimension et $v^{*N}/N!$ est introduit pour respecter la dimension de Q_{conf} donnée par l'équation (2,10). Pour évaluer le nombre ξ , caractéristique de la substance, nous utilisons la valeur de la tension de vapeur π à une température. Toute la courbe de saturation doit alors s'ajuster puisque U_{conf} peut être calculé à partir de Q_{conf} . En effet, à l'équilibre liquide vapeur :

$$A_L + \pi v_L = A_G + RT \quad (2,32)$$

Si la vapeur obéit à l'équation du viriel :

$$A_G = A_0(T, \pi) + B\pi \quad (2,33)$$

Comme le volume occupé est celui d'une mole de liquide :

$$A_G = A_0(T, v_L) + B\pi + RT \ln \pi \frac{v_L}{RT} \quad (2,34)$$

En substituant l'équation (2,32) dans l'expression donnant A_{conf} en fonction de Q_{conf} , il est possible de calculer ξ (37).

4. - Application de la fonction de partition

La forme finale obtenue pour Q_{conf} est :

$$Q_{\text{conf}} = \frac{v^{\star N}}{N!} \exp N\xi \left[\left\{ \exp \left(\frac{0,0259}{\tilde{T}^2} + \frac{1,107}{\tilde{T}} \ln \tilde{T} + \frac{3,473}{\tilde{T}} + 5,816 \ln \tilde{T} \right) \right\} \cdot \left(\tilde{v}^{1/3} - 1 \right) \frac{348}{v^{\star}} \right]^3 C^{\star N/R} \exp \left[\frac{C^{\star} N}{RT} \right] \frac{348}{v^{\star}} \cdot \frac{1}{\tilde{v}} \quad (2,35)$$

L'expression (2,35) permet de calculer avec une bonne précision, le volume molaire, la chaleur spécifique, l'énergie interne et la tension de vapeur des paraffines linéaires. Nous avons étendu son domaine d'application en traitant par la méthode des moindres carrés décrite en annexe, les données relatives à un certain nombre d'autres corps purs. Nous avons pu ainsi déterminer leurs paramètres caractéristiques $v^{\star}$, $C^{\star}$, $T^{\star}$ et ξ qui sont donnés dans le Tableau I avec les écarts relatifs moyens entre grandeurs calculées et expérimentales et leur domaine de température.

- * C₁₆
- C₁₅
- △ C₁₄
- C₁₃
- + C₁₂
- * C₁₁
- Φ C₁₀
- ψ C₉
- C₈
- C₇
- C₁

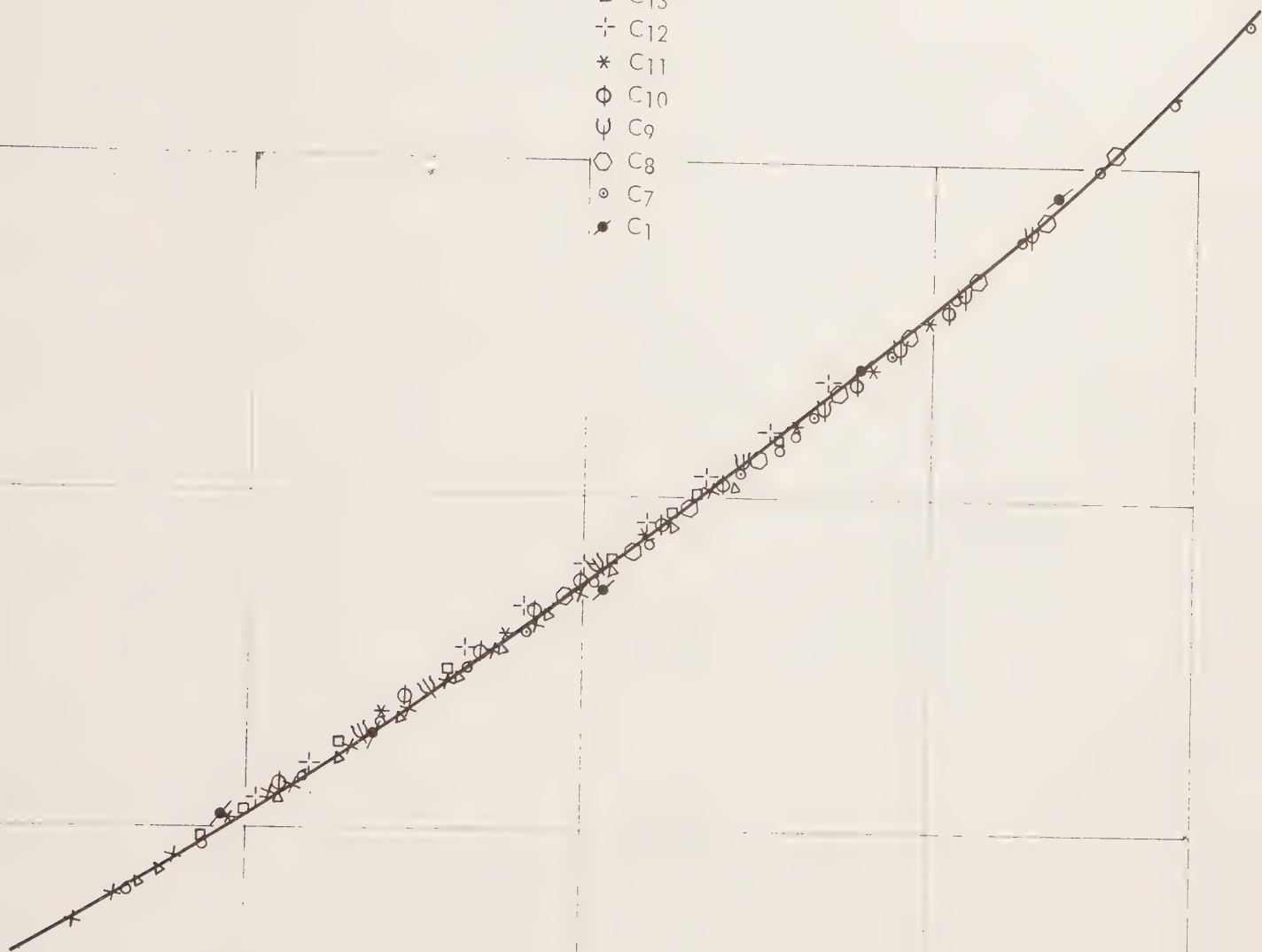


FIGURE 7

- Extension au calcul de nouvelles grandeurs thermodynamiques

En utilisant les résultats précédents nous pouvons calculer :

- l'énergie interne

$$\tilde{U} = - \frac{0,155}{\tilde{T}} - 3,32 \ln \tilde{T} + 17,45 \tilde{T} - 7,10 - \frac{348}{\tilde{v}^{\star}} \cdot \frac{1}{\tilde{v}}$$

où

$$\tilde{U} = \frac{U_{\text{conf}}}{T^{\star} C^{\star}}$$

- l'équation d'état

$$\tilde{P} = \tilde{T} \frac{\tilde{v}^{-2/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}^2}$$

avec
$$\tilde{P} = \frac{P \tilde{v}^{\star 2}}{348 \cdot T^{\star} C^{\star}}$$

- le coefficient d'expansion thermique (Figure 8)

$$\alpha_{\tilde{P}} = \frac{1}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{T}} \right)_{\tilde{P}} = \alpha T^{\star}$$

$$\alpha_{\tilde{P}} = \frac{1}{\tilde{P} \tilde{v} (1 - 2/3 \tilde{v}^{1/3}) + \tilde{v}^{-1} (4/3 \tilde{v}^{1/3} - 1)}$$

- le coefficient de compressibilité isotherme (Figure 9)

$$\beta_{\tilde{T}} = - \frac{1}{\tilde{v}} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{P}} \right)_{\tilde{T}} = \beta T^{\star} C^{\star} \frac{348}{\tilde{v}^{\star 2}}$$

$$\beta_{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{P} (\tilde{v}^{1/3} - 2/3) - \tilde{v}^{-2} (\tilde{v}^{1/3} - 4/3)}$$

- la tension de vapeur π

Dans le cas où le volume liquide est négligeable par rapport à celui de la phase vapeur et si l'imperfection de celle-ci est faible, π est calculé par une expression simplifiée

$$\pi \neq \frac{RT}{2,718 (N! Q_{\text{conf}})^{1/N}}$$

5. - Application à l'établissement d'une méthode de prédiction des propriétés des corps purs

Nous avons constaté que les quatre paramètres caractéristiques sont reliés avec une bonne précision aux coordonnées critiques et au facteur acentrique de Pitzer (32) ω . Les Figures 10 et 11 montrent la proportionalité de T^* à T_c et de v^* à v_c . La Figure 12 montre que $\ln C^*$ est une fonction linéaire de ω . Enfin, la Figure 13 représente la relation qui existe entre C^* et ξ . En partant de ces corrélations et en utilisant la température et le volume critiques ainsi que le facteur acentrique, il est possible de prédire les propriétés thermodynamiques des corps purs liquides en les déduisant de la fonction de partition universelle ; cependant, le volume critique et le facteur acentrique étant souvent mal connus, il est plus avantageux d'utiliser des grandeurs physiques plus facilement mesurables. Nous avons ainsi développé une méthode prédictive dont le programme de calcul est détaillé en annexe. Les grandeurs thermodynamiques que nous présentons dans le Tableau I ont été calculées à partir de la température critique, d'une donnée de tension de vapeur et d'une donnée de densité. Les résultats sont donnés sous forme d'écarts relatifs moyens et peuvent être comparés aux valeurs obtenues en optimisant les paramètres caractéristiques par rapport aux données expérimentales.

- C₆
- C₈
- ψ C₉
- × C₁₆
- Benzène
- Cyclohexane

$$\tilde{\alpha} = \alpha T^* = \left[\tilde{P} \tilde{V} \left(1 - \frac{2}{3} \tilde{V}^{1/3} \right) + \tilde{V}^{-1} \left(\frac{4}{3} \tilde{V}^{-1/3} - 1 \right) \right]^{-1}$$

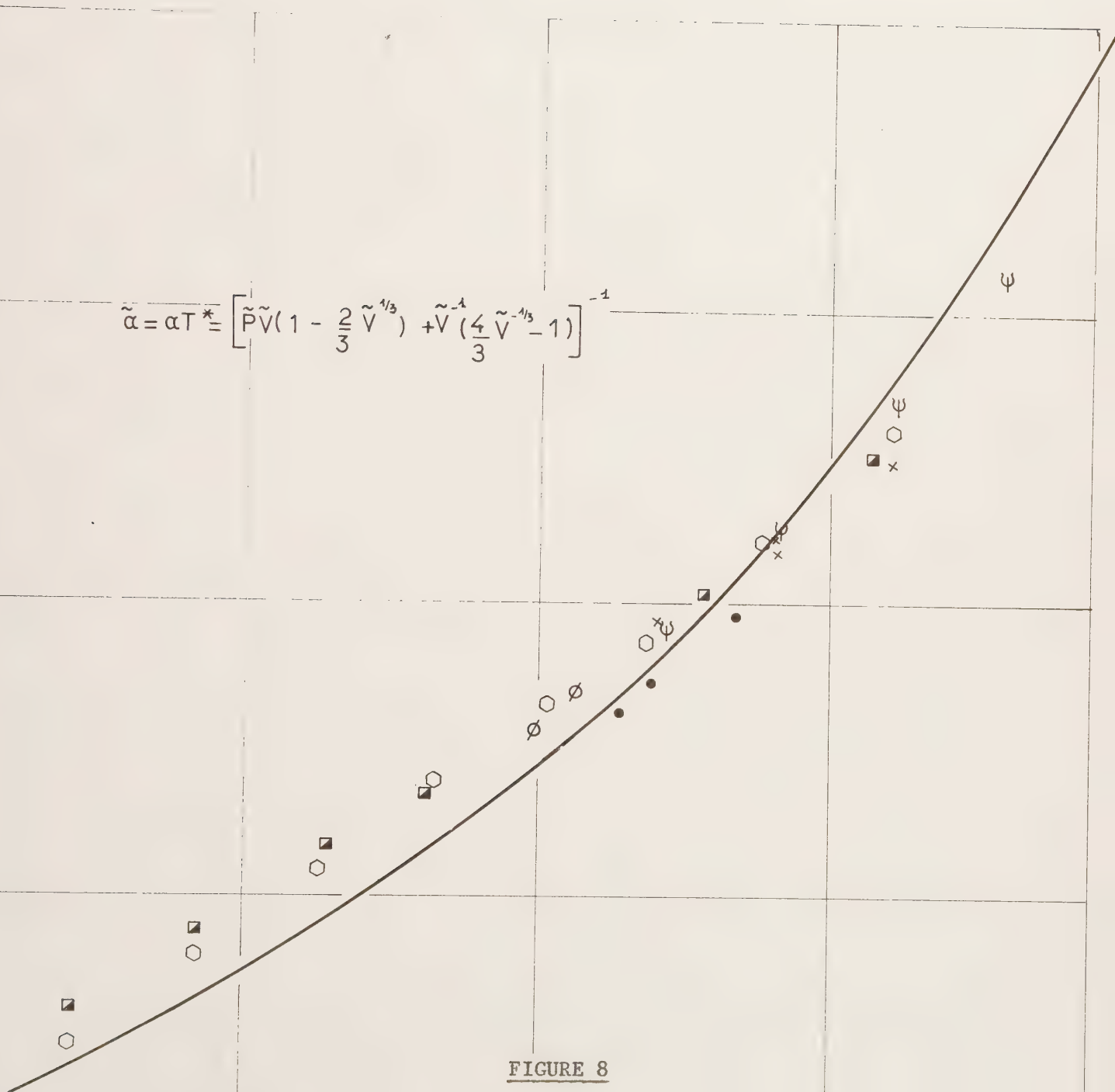


FIGURE 8

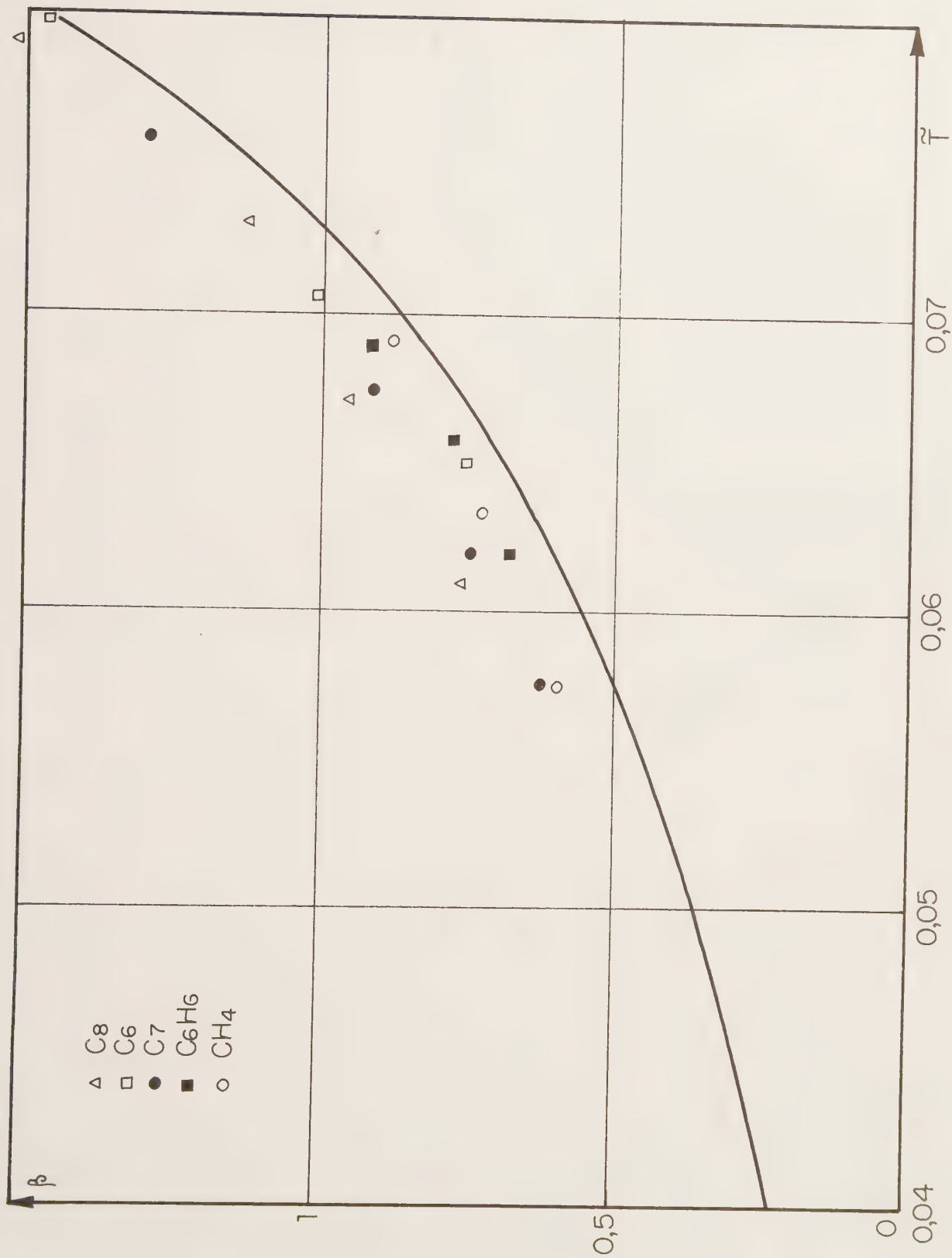


FIGURE 9

$T^* \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}$

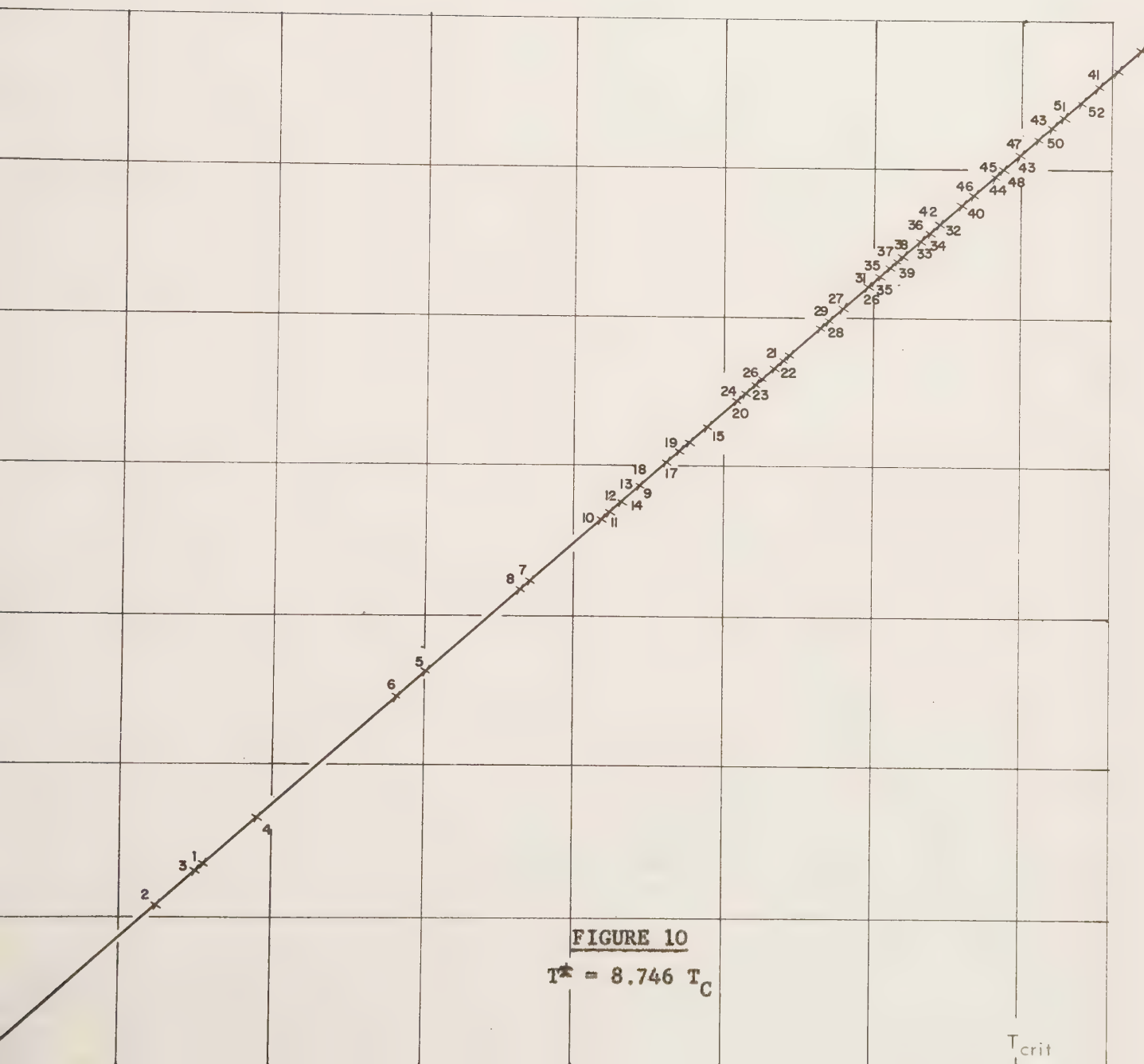
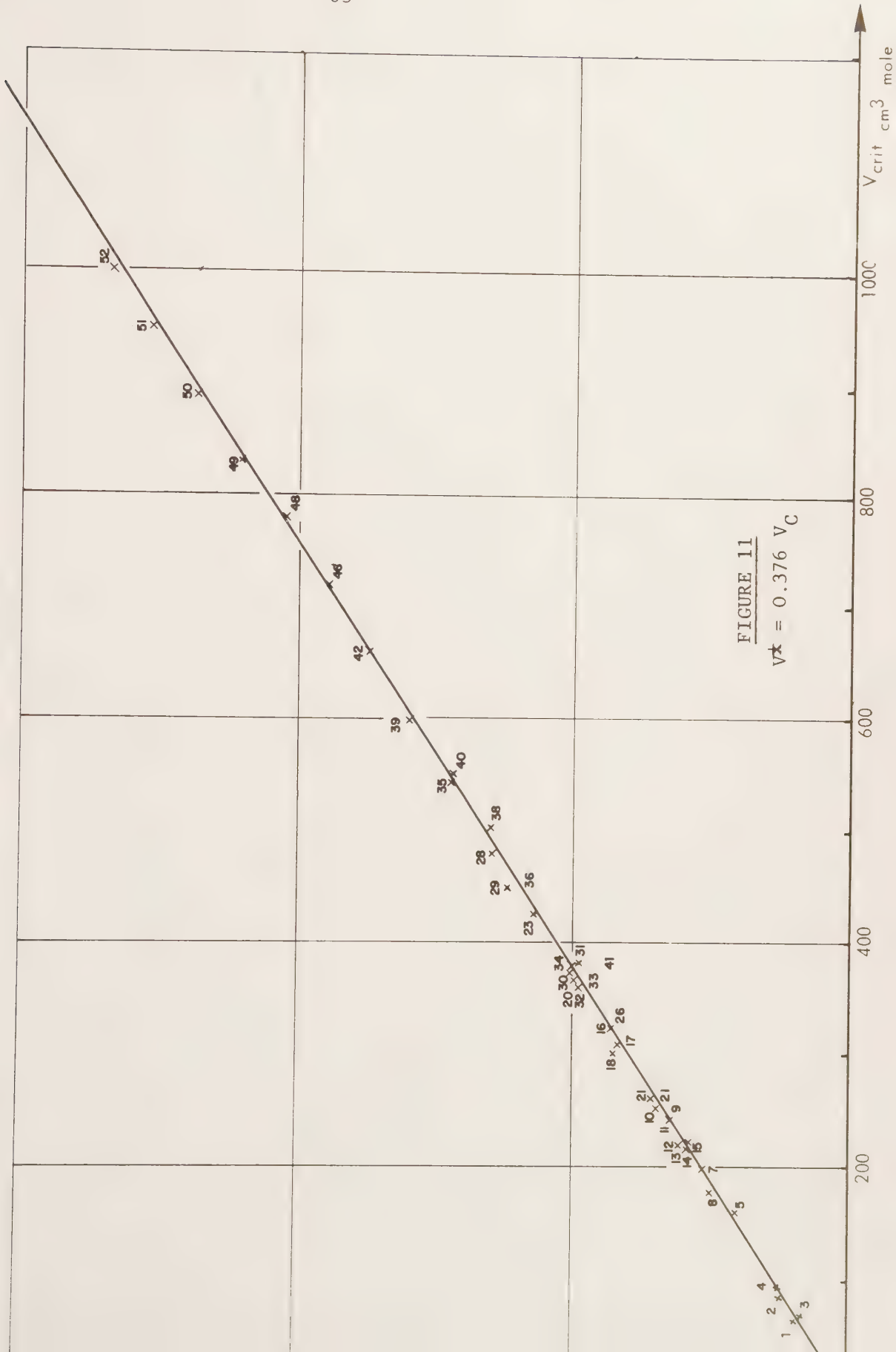


FIGURE 10

$$T^* = 8.746 T_c$$

T_{crit}



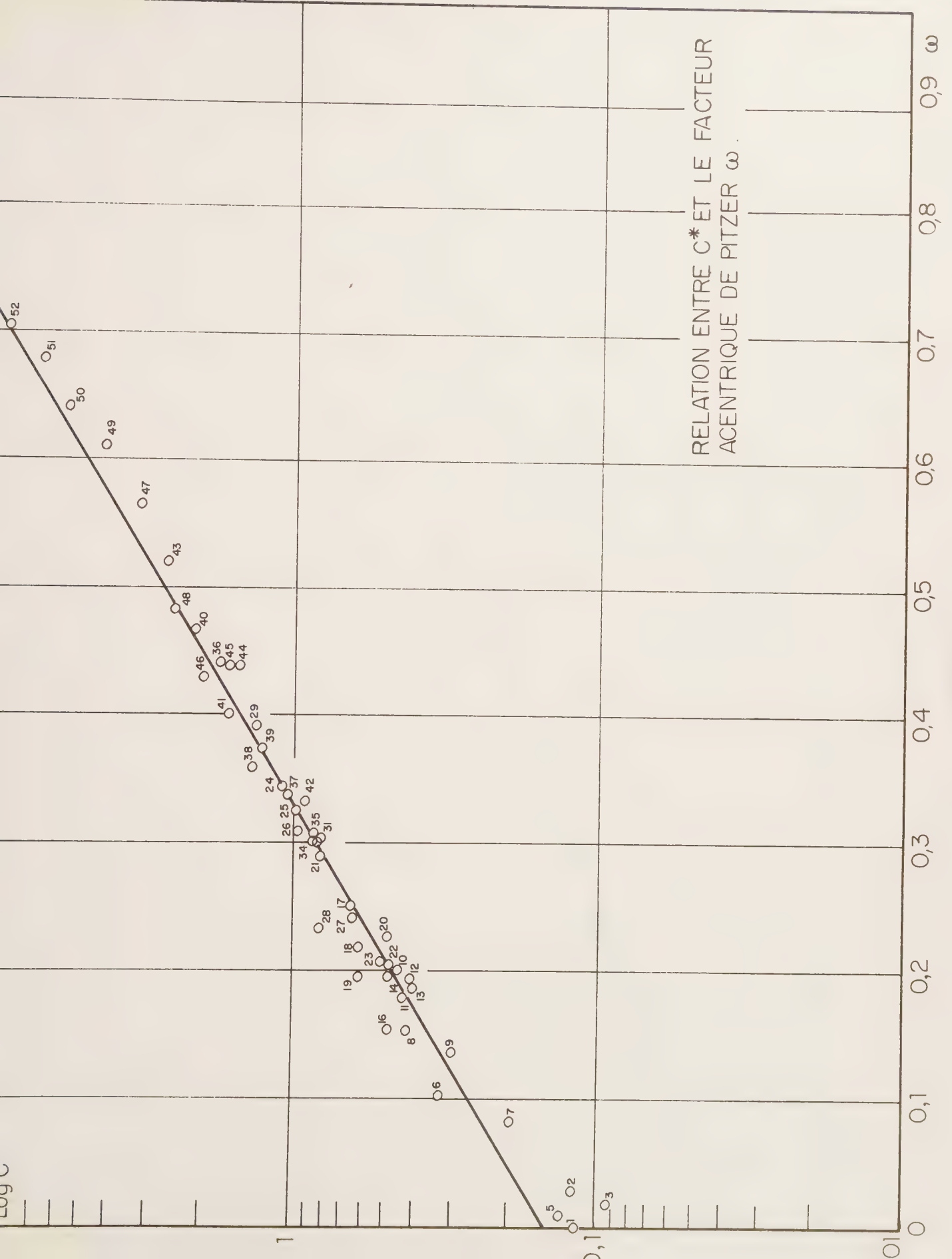


FIGURE 12

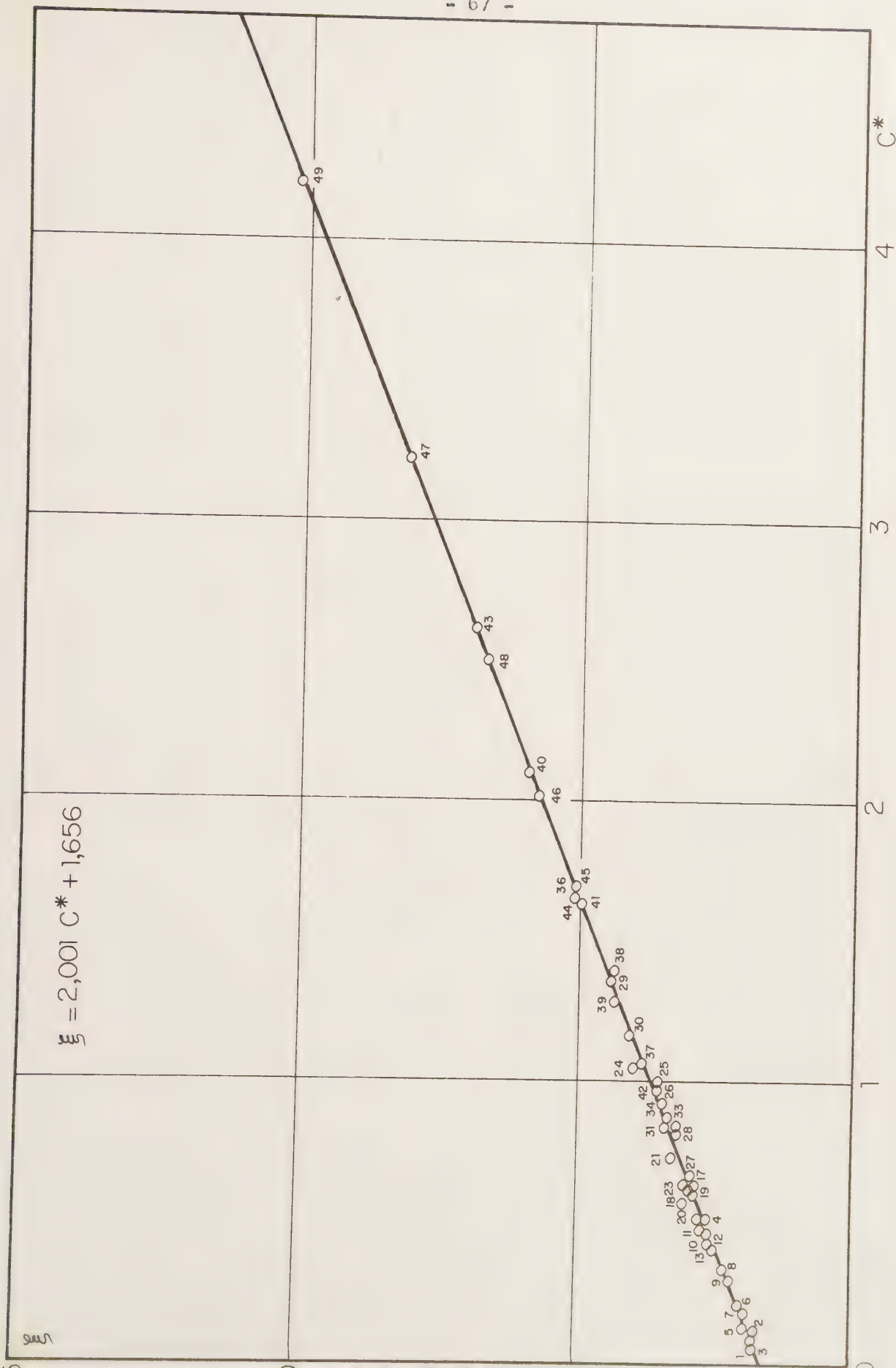


FIGURE 13

Substances	Grandeurs moléculaires				Représentation Précision %			Prédiction Précision %		Domaine de température °K	Références bibliographiques des données
	T* °K	V* cm ³ /mole	C* cal/mole /°K	ξ	Energie	Volume	Tension de vapeur	Volume	Tension de vapeur		
Argon	1518,2	23,01	0,08	1,84	1,1	0,5	1	0,5	1	60-110	(7)
Azote	1102,0	25,8	0,12	1,775	1,5	0,3	1	0,3	2	50- 90	(7)
Oxygène	1353,8	21,25	0,09	1,641	1	0,2	2	0,3	2	60-110	(7)
Tétrachlorure de carbone	4865,4	76,02	0,516	2,691	1	0,6	0,8	0,8	1	260-360	(41)
Méthane	1667	28,7	0,129	1,914	0,9	0,5	0,3	0,2	1	75-130	(7)
Ethane	2671	40,86	0,217	2,089	0,5	0,1	0,7	0,2	0,8	110-210	(40)
Ethylène	2475,6	37,11	0,194	1,995	0,9	0,4	0,7	0,4	0,9	120-200	(7)
Propane	3235,7	56,45	0,339	2,327	0,7	0,2	0,4	0,2	0,4	150-260	(7)
Propène	3193,1	50,38	0,294	2,239	0,6	0,2	0,2	0,3	0,3	150-260	(8)
n-butane	3718,5	70,12	0,466	2,614	0,5	0,2	0,8	0,2	0,9	160-275	(40)
i-butane	3568,3	71,26	0,469	2,590	0,5	0,1	0,5	0,2	0,5	170-270	(40)
2 Méthyl propène	3654,8	64,99	0,424	2,515	0,5	0,2	0,4	0,3	0,5	160-270	(40)
Butène 1	3669,8	65,01	0,423	2,508	0,4	0,3	0,4	0,7	0,7	160-270	(40)
1.3 Butadiène	3717	60,66	0,388	2,466	0,6	0,4	0,6	0,6	0,9	175-275	(8)
1.2 Butadiène	3881	59,1	0,381	2,627	0,9	0,4	0,7	0,7	0,9	170-300	(8)
Diméthylacétylène	4268	58,18	0,374	2,278	0,5	0,3	0,4	0,5	0,6	180-300	(8)
n-pentane	4146,5	84,99	0,630	2,864	0,4	0,4	0,7	0,4	0,8	180-300	(40)
2 Méthyl butane	4031,9	84,94	0,616	2,891	0,5	0,1	0,6	0,2	0,6	180-300	(40)
Néopentane	3788	85,85	0,615	2,849	0,4	0,2	0,5	0,3	0,6	160-300	(40)
Isoprène	4156	74,14	0,518	2,750	0,5	0,4	0,3	0,5	0,5	180-320	(8)
n-hexane	4445	99,45	0,827	3,342	0,3	0,1	0,4	0,5	0,2	180-320	(40) (12)
Benzène	4808,4	69,67	0,497	2,717	0,8	0,5	0,4	0,4	0,5	240-360	(40) (41)
Cyclohexane	4670,9	83,73	0,643	3,064	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	250-350	(40)
n-heptane	4733,7	114,09	1,063	3,833	0,5	0,2	0,5	0,3	0,7	200-340	(40) (12)
3 Méthyl hexane	4798,9	114,06	1	3,530	0,3	0,4	0,5	0,7	0,5	230-340	(8)
Triéthylméthane	4825,2	112,48	0,975	3,503	0,3	0,5	0,4	0,4	0,6	250-350	(8)
Toluène	5195	85,39	0,642	2,982	0,2	0,5	0,8	0,2	0,5	240-380	(40)
Méthylcyclohexane	4992,3	101,22	0,806	3,255	0,04	0,3	0,3	0,3	0,3	220-350	(40)
n-octane	4980	129,04	1,352	4,390	0,6	0,2	0,7	0,3	0,7	200-340	(40) (12)
i-octane	4967,7	125,93	1,174	4,066	0,7	0,2	0,7	0,2	0,7	240-340	(8)
Ethylbenzène	5362	99,24	0,838	3,423	0,6	0,5	0,9	0,5	0,9	260-380	(40)
Ethylcyclohexane	6024,4	109,07	0,838	2,949	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	270-380	(40)
o-xylène	5527,4	98,78	0,818	3,369	0,1	0,3	0,5	0,3	0,5	240-380	(8)
p-xylène	5406,7	100,43	0,843	3,440	0,2	0,2	0,6	0,2	0,6	240-380	(8)
m-xylène	5415,5	99,91	0,850	3,398	0,2	0,3	0,8	0,4	0,9	240-380	(8)
n-nonane	5203,8	143,52	1,708	5,067	0,7	0,1	0,07	0,1	0,1	230-350	(40) (12)
Propylbenzène	5552,6	113,8	1,05	3,906	0,5	0,5	0,8	0,5	0,9	230-400	(40)
Propylcyclohexane	5067,7	126,92	1,381	4,29	0,1	0,2	0,4	0,3	0,4	280-380	(40)
i-propylcyclohexane	5387,5	127,61	1,284	4,335	0,6	0,2	0,5	0,3	0,6	280-380	(8)
n-décane	5413,7	158,97	2,098	5,837	0,6	0,2	0,7	0,2	0,7	270-380	(40) (12)
Butylcyclohexane	5648,1	144,02	1,626	4,990	0,5	0,2	0,5	0,3	0,8	300-400	(8)
Naphtalène	6606,4	107,36	0,919	3,475	0,4	0,2	0,4	0,2	0,8	340-500	(8)
Undécane	5597,4	174,21	2,611	6,912	0,7	0,2	0,7	0,3	0,9	280-390	(40) (12)
o-butyltoluène	5984	143,03	1,655	5,033	0,9	0,2	0,7	0,2	0,9	310-400	(8)
2. Méthyl phényl butane	5831,8	143,73	1,666	5,061	0,7	0,2	0,4	0,2	0,4	310-420	(8)
Pentylcyclohexane	5835,3	158,37	2,006	5,717	0,5	0,3	0,4	0,4	0,7	310-410	(8)
n-dodécane	5763,6	189,39	3,224	8,170	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8	300-400	(40) (12)
Hexylcyclohexane	5992,7	173,8	2,493	6,721	0,6	0,3	0,6	0,4	0,8	340-400	(8)
n-tridécane	5833,6	203,82	4,194	10,046	0,7	0,2	0,7	0,2	0,8	300-370	(40) (12)
n-tétradécane	6069,7	220,61	5,138	11,898	0,9	0,4	0,9	0,5	0,9	350-450	(40) (12)
n-pentadécane	6209,6	236,29	6,605	14,630	0,9	0,4	0,9	0,5	0,9	320-380	(40) (12)
n-hexadécane	6340,8	252,27	8,588	18,688	1	0,4	1	0,4	1	330-400	(40) (12)

6. - Extension aux mélanges - Etude préliminaire

L'attention que nous avons apportée au développement de la méthode prédictive et des corrélations des propriétés moléculaires est justifiée par l'extension de notre travail au calcul des propriétés des solutions.

Le principe des états correspondants constitue en effet un point de départ intéressant pour l'étude des mélanges. La méthode la plus généralement employée consiste à trouver les caractéristiques d'un fluide pur hypothétique dont les propriétés sont identiques à celles du mélange considéré. Ce modèle à "un fluide" est souvent peu commode et on lui préfère le modèle à deux fluides dans lequel le mélange se comporte comme une solution idéale de deux fluides purs qu'il s'agit de caractériser. Dans l'expression générale que nous avons adoptée pour représenter l'ensemble des propriétés thermodynamiques des liquides purs, chaque substance intervient par ses quatre paramètres caractéristiques. Dans les modèles à un ou deux fluides, il faut être en mesure de calculer les paramètres du ou des fluides hypothétiques qui permettront l'utilisation de notre formulation. Pour cela, il est nécessaire de bâtir un modèle moléculaire qui fournit les relations entre les propriétés des constituants purs et celles des fluides hypothétiques.

Ces paramètres sont des fonctions de la composition du mélange et plusieurs "règles de pondération" ont été proposées. Les premiers travaux ayant considéré les propriétés critiques T_c et v_c comme grandeurs caractéristiques, on a l'habitude de désigner sous le nom de pseudo-critiques (ou pseudo-potentiels) les nouveaux paramètres. Nous nous proposons de faire une revue rapide des règles de pondération citées dans la littérature (26).

A l'origine de toutes ces considérations, Kay (23) proposa en 1936 de définir empiriquement les pseudo-critiques par :

$$T'_c = \sum_i x_i T_{c_i}$$

$$v_c^i = \sum_i x_i v_{c_i}$$

Ces règles ont eu un succès certain étant donné leur simplicité et les résultats raisonnables qu'elles fournissaient. On leur a préféré cependant de nouvelles formulations issues de considérations plus théoriques. L'imposition de la forme d'un potentiel à deux paramètres a amené Brown (6) dans sa théorie des solutions conformes, à adopter les expressions suivantes pour le calcul des paramètres de taille σ et d'énergie ϵ dans le mélange ij :

$$\epsilon_m = \frac{(\sum \sum x_i x_j \sigma_{ij}^6 \epsilon_{ij})^2}{(\sum \sum x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12})}$$

et

$$\sigma_m = \frac{(\sum \sum x_i x_j \sigma_{ij}^{12} \epsilon_{ij})^{1/6}}{(\sum \sum x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6)^{1/6}}$$

Dans ces calculs, le potentiel choisi est du type Lennard-Jones, où l'énergie U_{ij} d'interaction entre deux particules i et j s'exprime en fonction de leur distance r_{ij} par :

$$U_{ij}(r) = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right]$$

Citons la règle empirique désignée sous le nom de "règle de Van der Waal" qui a constitué un progrès dans le cas de molécules de taille légèrement différent

$$\epsilon_m = \frac{\sum \sum x_i x_j \sigma_{ij}^3 \epsilon_{ij}}{\sum \sum x_i x_j \sigma_{ij}^3}$$

$$\sigma_m = \left(\sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 \right)^{1/3}$$

Dans le cas des modèles à plusieurs fluides, de nouvelles règles ont été proposées, issues des considérations du modèle cellulaire. Prigogine (34) invoque deux types de cellules en supposant une répartition aléatoire des molécules voisines autour de la molécule centrale ; le potentiel est encore du type "Lennard-Jones" et il trouve pour les pseudo-paramètres :

$$\begin{aligned} \epsilon_{m_1} &= \frac{(x_1 \epsilon_{11} \sigma_{11}^6 + x_2 \epsilon_{12} \sigma_{12}^6)^2}{(x_1 \epsilon_{11} \sigma_{11}^{12} + x_2 \epsilon_{12} \sigma_{12}^{12})} \\ \sigma_{m_1} &= \frac{(x_1 \epsilon_{11} \sigma_{11}^{12} + x_2 \epsilon_{12} \sigma_{12}^{12})^{1/6}}{(x_1 \epsilon_{11} \sigma_{11}^6 + x_2 \epsilon_{12} \sigma_{12}^6)^{1/6}} \end{aligned}$$

D'une manière générale, l'adoption d'une forme de potentiel qui conduit aux règles de pondération ne permet pas une souplesse suffisante au modèle pour représenter les propriétés des mélanges. Eckert (9) a proposé un modèle géométrique dans lequel les pseudo-paramètres se calculent à partir de la distribution des molécules du mélange autour d'une molécule centrale. L'application aux molécules sphériques de petite taille a permis une bonne représentation des propriétés d'excès (36). Cependant, pour ces substances simples, le nombre de voisins ne varie pas d'un corps à l'autre et l'énergie caractéristique d'un contact est directement proportionnelle au paramètre d'énergie caractéristique moyen. Dans le cas de molécules de grande taille, on ne peut en effet considérer le nombre de voisins comme constant suivant la conformation. D'un autre côté, la molécule étant susceptible de se replier sur elle même, certaines parties du contact vont être masquées. Afin de mieux expliquer le phénomène nous avons choisi d'interpréter en termes d'interactions de groupes les propriétés caractéristiques moléculaires.

V. - MODELE D'INTERACTION DE GROUPES APPLICABLE AUX CORPS PURS ET AUX MELANGES

Bondi et Simkin (4) puis Hermesen et Prausnitz (20) ont corrélé les paramètres caractéristiques obtenus par application du principe des états correspondants, avec les propriétés structurales des molécules. Le modèle proposé ici décompose les molécules en groupes de tailles voisines et suppose que les interactions entre deux groupes i et j peuvent être décrites par un potentiel d'interaction à deux paramètres : un paramètre d'énergie ϵ_{ij}^* et un paramètre de taille σ_{ij}^* .

Pour obtenir les paramètres caractéristiques moléculaires, il est nécessaire de calculer les grandeurs $\epsilon_{i\alpha}$ et $\sigma_{i\alpha}$, caractérisant chaque groupe i d'une molécule α dans le corps pur α ; pour cela, nous ferons l'hypothèse que les probabilités de rencontre entre groupes sont égales :

$$\epsilon_{i\alpha} = \frac{\sum_j n_{j\alpha} \epsilon_{ij}^*}{n_{T\alpha}} \quad (2,36)$$

$$\sigma_{i\alpha} = \frac{\sum_j n_{j\alpha} \sigma_{ij}^*}{n_{T\alpha}} \quad (2,37)$$

avec $n_{T\alpha} = \sum_j n_{j\alpha}$ (2,38)

$n_{j\alpha}$ désigne le nombre de groupes de type j dans la molécule α et $n_{T\alpha}$ son nombre total de groupes.

A partir de ces formules il est possible de calculer le volume caractéristique molaire :

$$v_{\alpha}^* = \sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^3 \quad (2,39)$$

ainsi qu'une énergie moyenne par groupe pour la molécule α dans le liquide pur :

$$\varepsilon_{\text{moy}\alpha} = \frac{\sum_i n_{i\alpha} \varepsilon_{i\alpha}}{\sum_k n_{k\alpha}} \quad (2,40)$$

En raison de la structure du squelette moléculaire constitué d'une suite de segments, les substances étudiées ici peuvent présenter différentes conformations dans l'état liquide ; par exemple, une molécule à longue chaîne peut être repliée sur elle même ou être complètement développée. Le nombre de groupes élémentaires entrant en jeu dans une interaction dépend de la conformation et de la structure des molécules. Pour relier l'énergie moyenne par groupe $\varepsilon_{\text{moy}\alpha}$ à la température caractéristique T_α^* , il y a lieu de calculer le nombre total de groupes mis en jeu dans une interaction entre une molécule centrale et ses plus proches voisines au nombre de z :

$$k T_\alpha^* = z \varphi_\alpha \varepsilon_{\text{moy}\alpha} \quad (2,41)$$

où φ_α est le nombre de groupes élémentaires mis en jeu dans l'interaction entre deux molécules α .

Le nombre de plus proches voisines d'une molécule dépend de la conformation de chacune d'elles au sein du liquide. Il sera minimum, soit z_0 , pour des molécules globulaires, qu'elles ne soient formées que d'un segment, ou que constituées d'une longue chaîne, celle-ci soit repliée sur elle même pour donner une forme sphérique. Il sera maximum, soit z_{max} , pour une molécule entièrement développée, dont tous les segments participent aux interactions. En supposant le nombre de voisins proportionnel à la surface latérale de la molécule, le rapport du nombre maximum au nombre minimum est :

$$\frac{z_{\text{max}}}{z_0} = \frac{S_{\text{max}}}{S_{\text{min}}} = \frac{\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^2}{\left(\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^3 \right)^{2/3}} \quad (2,42)$$

En réalité, le nombre de voisins z est compris entre z_0 et $z_{\max}$:

$$z = z_0 \rho_\alpha \frac{\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^2}{\left(\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^3\right)^{2/3}} \quad (2,43)$$

ρ_α est un facteur qui tient compte de la conformation de la molécule.

En combinant les équations (2,41) et (2,43), nous obtenons la relation cherchée :

$$k T_\alpha^* = z_0 f_\alpha \frac{\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^2}{\left(\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^3\right)} \epsilon_{\text{moy}\alpha} \quad (2,44)$$

avec $f_\alpha = \frac{\varphi}{\alpha} \rho_\alpha \quad (2,45)$

Pour calculer les grandeurs caractéristiques entre groupes, nous considérons que les distances les séparant sont telles que seul l'effet attractif est ressenti ; en appliquant alors la théorie de London sur les forces de dispersion l'énergie potentielle d'interaction entre deux groupes (12) s'écrit :

$$U_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}^6} \left[\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right]$$

où les polarisabilités α et les potentiels d'ionisation I sont tirés des tables de Landolt-Börnstein (25) en adoptant la méthode d'Hermsen (19).

Puisque nous avons fait l'hypothèse que l'énergie d'interaction entre groupes est "conforme" (deux paramètres), U_{ij} s'écrit dans le cas du potentiel de Lennard-Jones limité à son terme attractif :

$$U_{ij} = \epsilon_{ij}^* \left(\frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}^*} \right)^{-6}$$

Ce qui donne en identifiant les deux dernières formules :

$$\varepsilon_{ij}^* = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{\sigma_{ij}^{*6}} \frac{I_i I_j}{(I_i + I_j)} \quad (2,46)$$

Pour connaître σ_{ij}^* ou des grandeurs qui leur sont proportionnelles, on utilise la règle de Berthelot :

$$\sigma_{ij}^* = \frac{(\sigma_{ij}^* + \sigma_{jj}^*)}{2} \quad (2,47)$$

Les valeurs des volumes caractéristiques v_α^* obtenues précédemment permettent de calculer, à l'aide des équations (2,37), (2,39) et (2,47), les grandeurs σ_{ii}^* des différents groupes. Il n'existe qu'un jeu de valeurs σ_{ii}^* qui puisse restituer l'ensemble des v_α^* . Les paramètres caractéristiques ε_{ii}^* sont donnés par

$$\varepsilon_{ii}^* = D \frac{\alpha_i^2 I_i}{\sigma_{ii}^6} \quad (2,48)$$

La valeur de la constante D est prise de manière à trouver pour le méthane, qui est formé d'un seul groupe, la valeur habituelle de $\varepsilon_{CH_4-CH_4}^*$:

$$\frac{\varepsilon_{CH_4-CH_4}^*}{k} = 148,2 \text{ } ^\circ K$$

Enfin, des équations (2,46) et (2,48) nous pouvons tirer la règle de mélange (22) :

$$\varepsilon_{ij}^* = \sqrt{\varepsilon_{ii}^* \varepsilon_{jj}^*} \frac{(I_i I_j)^{0,5}}{\left(\frac{I_i + I_j}{2}\right)} \frac{\sigma_{ii}^{*3} \sigma_{jj}^{*3}}{\left(\frac{\sigma_{ii}^* + \sigma_{jj}^*}{2}\right)^6} \quad (2,49)$$

Il est dès lors possible de calculer tous les paramètres caractéristiques (Tableau II).

TABLEAU II

Famille	Paraffines				Aromatiques		Cycloparaffines		Oléfines	
	-CH ₃	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	-CH=	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}= \\ \end{array}$	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	CH ₂ =	-CH=
σ_{ii}^* (cm/mole)	2,7809	2,4572	2,06	1,905	2,265	2,127	2,410	2,320	2,650	2,300
$\frac{\epsilon_{ii}^*}{k}$ (°K)	176,5	219,6	351,5		298,4	258,8	246,6	172,2	191,4	195,4

Pour étendre la théorie aux mélanges, il y aura lieu d'utiliser l'énergie caractéristique d'une interaction entre deux molécules et non plus l'énergie entre cette molécule et ses z voisines ; nous définissons pour cela l'énergie minimum par interaction moléculaire qui est le rapport de kT^* au nombre maximum de voisins possible de la molécule α

$$\varepsilon_{T\alpha} = \frac{k T_{\alpha}^*}{z_0 \frac{\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^2}{\left(\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^3\right)^{2/3}}} \quad (2,50)$$

En se reportant aux formules (2,44) et (2,50) il vient :

$$\left(\frac{k T_{\alpha}^*}{z_0 \frac{\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^2}{\left(\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha}^3\right)^{2/3}}} \right) = f_{\alpha} \varepsilon_{\text{moy } \alpha} \quad (2,51)$$

d'où nous pouvons tirer :

$$\varepsilon_{T\alpha} = f_{\alpha} \varepsilon_{\text{moy } \alpha} \quad (2,52)$$

Nous pouvons rapprocher cette énergie $\varepsilon_{T\alpha}$ du paramètre d'interaction de paire proposé par Kreglewski (24) qui est proportionnel à la quantité $T_c / (v/v_0)^{1/3}$ où T_c est la température critique, v , un volume caractéristique et v_0 le volume moyen d'un segment. En effet, en supposant tous les segments identiques, on obtient :

$$\varepsilon_{T\alpha} = \frac{k T_{\alpha}^*}{z_0 n_{T\alpha}^{1/3}} = \frac{k T_{\alpha}^*}{z_0 \left(\frac{v_{\alpha}^*}{\sigma_{i\alpha}^3} \right)^{1/3}}$$

La Figure 14 montre que dans le cas des hydrocarbures paraffiniques $\epsilon_{T\alpha}$ tend vers une limite finie lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente indéfiniment ; comme dans ce cas $\epsilon_{moy\alpha}$ tend aussi vers une limite, il en est de même pour f_{α} . Pour les autres familles d'hydrocarbures f_{α} est aussi calculable et nous voyons sur la Figure 14 que la limite de $\epsilon_{T\alpha}$ est commune aux trois familles étudiées.

En combinant les équations (2,48), (2,44), (2,39), (2,36) et (2,37) on obtient les paramètres moléculaires utilisables dans la fonction de partition.

VI. - APPLICATION AUX PROPRIETES DES MELANGES - CALCUL DES GRANDEURS D'EXCES DES SOLUTIONS BINAIRES D'HYDROCARBURES

La fonction de partition configurationnelle sert de point de départ à la théorie des mélanges. Nous supposons que l'intégrale configurationnelle s'écrit (cf. Rowlinson (41)).

$$Q_m = \frac{1}{\prod_{\lambda} N_{\lambda} !} \int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

où l'énergie U dépend de la position et de la nature des molécules.

En faisant l'hypothèse que l'énergie totale est la somme des énergies de paires, il vient :

$$Q_{mx} = \prod_{\lambda} \frac{1}{N_{\lambda} !} \int \dots \int e^{-\beta U_{\lambda mx}} d\vec{r}_{1\alpha} \dots d\vec{r}_{N\alpha}$$

où $U_{\lambda mx}$ correspond à un arrangement des autres molécules autour de la molécule λ dans le mélange m de composition x .

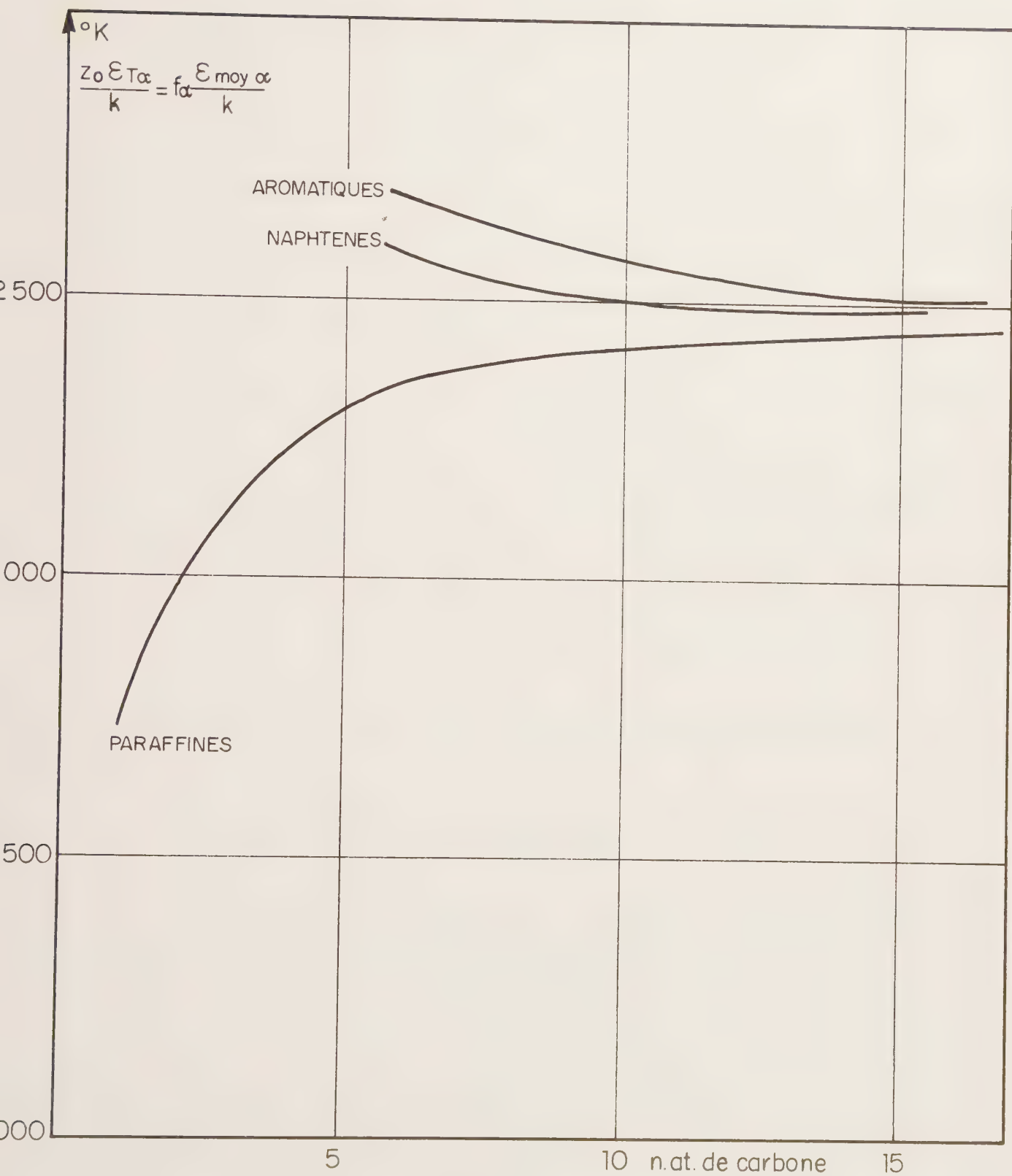


FIGURE 14

La factorisation de la fonction de partition correspond à un modèle à deux fluides et permet de calculer les propriétés de mélange.

Pour introduire comme précédemment le principe des états correspondants, il est nécessaire de :

- supposer que toutes les interactions possibles dans le mélange sont soumises aux hypothèses faites dans le cas du corps pur,

- déterminer les paramètres caractéristiques de la conformation λ_{xm} .

L'hypothèse de la factorisation de la fonction de partition permet d'écrire Q_{mx} en tenant compte de la forme obtenue pour le corps pur

$$Q_{mx} = g_m \prod_{\lambda=\alpha \dots \beta} \left\{ v_{\lambda m}^{*N_\lambda} \exp N_\lambda \xi_\lambda \left[\exp \left(\frac{0,0259}{\tilde{T}_{\lambda m}^2} + \frac{1,107}{\tilde{T}_{\lambda m}} \ln \tilde{T}_{\lambda m} + \frac{3,473}{\tilde{T}_{\lambda m}} + 5,816 \ln \tilde{T}_{\lambda m} \right) \right] \times (\tilde{v}_{\lambda m}^{1/3} - 1) \frac{348}{v_{\lambda m}^*} \right] \frac{3}{R} \frac{C_{\lambda}^* N_\lambda}{\tilde{T}_{\lambda m}} \times \exp \left(\frac{C_{\lambda}^* N_\lambda}{R \tilde{T}_{\lambda m}} \right) \frac{348}{v_{\lambda m}^*} \times \frac{1}{\tilde{v}_{\lambda m}} \right\} \quad (2,53)$$

Le facteur combinatoire g_m fournit l'entropie de mélange idéale

$S_{m id}$:

$$g_m = \frac{\left(\sum_{\lambda} N_{\lambda} \right)!}{\prod_{\lambda} N_{\lambda} !} \quad \text{avec } S_{m id} = - k \ln g_m$$

Les propriétés du mélange F_{mx} se déduisent de l'équation (2,60). Les grandeurs d'excès sont définies par :

$$F_{Ex} = F_{mx} - F_{m id} - \sum_{\lambda=\alpha \beta \dots} x_{\lambda} F_{\lambda}$$

où F_{λ} est la propriété correspondante du corps pur λ .

Il reste à déterminer les paramètres caractéristiques de la conformation $\lambda_{xm} - C_{\lambda}^*$ et ξ_{λ} qui sont des paramètres structuraux de la molécule λ sont pris identiques dans le corps pur et dans le mélange.

Dans une solution de deux substances α et β , les contacts intermoléculaires sont de trois sortes : $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ et $\beta\beta$. Les règles de mélange concernent la définition des paramètres caractéristiques d'un contact $\alpha\beta$, connaissant ceux des contacts $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$. Les règles de pondération permettent de calculer les paramètres caractéristiques moyens d'une molécule α dans la solution, compte tenu de la probabilité des contacts $\alpha\alpha$ et $\alpha\beta$.

Comme nous avons fait l'hypothèse que les interactions moléculaires mettent en jeu un nombre limité de groupes, le seul paramètre intervenant dans les règles de mélange est le nombre de contacts effectifs $f_{\alpha\beta}$. Pour l'interaction moléculaire $\alpha\beta$, nous avons :

$$\varepsilon_{T\alpha\beta} = f_{\alpha\beta} \varepsilon_{\text{moy}\alpha\beta}$$

Pour le mélange, les formules (2,36) et (2,40) se généralisent :

$$\varepsilon_{\text{moy}\alpha\beta} = \frac{\sum_i \sum_j n_{i\alpha} n_{j\beta} \varepsilon_{ij}^*}{\sum_k n_{k\alpha} \sum_l n_{l\beta}} \quad (2,54)$$

où $\varepsilon_{\text{moy}\alpha}$ représente l'énergie moyenne par groupe pour la molécule α interagissant avec une molécule β .

Le diamètre caractéristique $\sigma_{i\alpha\beta}$ d'un groupe i d'une molécule α en contact avec une molécule β s'obtient toujours par la formule (2,37) qui s'écrit alors :

$$\sigma_{i\alpha\beta} = \frac{\sum_j n_{j\beta} \sigma_{ij}^*}{\sum_k n_{k\beta}} \quad (2,55)$$

Les règles de pondération sont inspirées de celles qu'a adoptées Eckert (9) dans le cas de molécules sphériques.

Soit une molécule α dans une solution binaire α/β de composition molaire x_α en α . Chaque molécule α se trouve entourée d'un certain nombre de voisins et participe à des contacts α/α ou α/β . Nous pouvons alors calculer la probabilité pour qu'un contact dans la solution mette en jeu une molécule α . Celle-ci est proportionnelle à la concentration x_α et au nombre de sites d'interaction possibles sur la molécule α ; ce nombre est calculé, comme précédemment, à partir de l'aire des groupes constituant la molécule. Soit A_α l'aire latérale totale :

$$A_\alpha = \sum_i n_{\alpha i} \sigma_{i\alpha}^2$$

Dans une solution formée de x_α molécules α , ... x_λ molécules λ ..., la probabilité pour qu'un contact mette en jeu une molécule λ est :

$$p_\lambda = \frac{x_\lambda A_\lambda}{\sum_\mu x_\mu A_\mu} \quad (2,56)$$

Nous pouvons alors calculer les paramètres en mélange :

$$\varepsilon_{T\alpha m} = \sum_\lambda \varepsilon_{T\alpha\lambda} p_\lambda \quad (2,57)$$

et

$$\sigma_{i\alpha m} = \sum_\lambda p_\lambda \sigma_{i\alpha\lambda} \quad (2,58)$$

Les grandeurs caractéristiques moléculaires sont obtenues à partir des paramètres de groupes pour les formules (2,39) et (2,50) qui s'écrivent en mélange :

$$v_{\alpha m}^* = \sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha m}^3 \quad (2,59)$$

$$T_{\alpha m}^* = z_0 \frac{\varepsilon T_{\alpha m}}{k} \frac{\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha m}^2}{\left(\sum_i n_{i\alpha} \sigma_{i\alpha m}^3 \right)^{2/3}} \quad (2,60)$$

Dans le calcul des propriétés d'excès des mélanges, il est nécessaire de connaître le facteur $f_{\alpha\beta}$ caractérisant le contact entre deux molécules de nature différente. Celui-ci ne peut s'obtenir qu'à partir de données concernant le mélange. Pour les systèmes dont les grandeurs d'excès ont été mesurées à différentes températures, le calcul de $f_{\alpha\beta}$ montre que cette quantité ne varie pas avec la température.

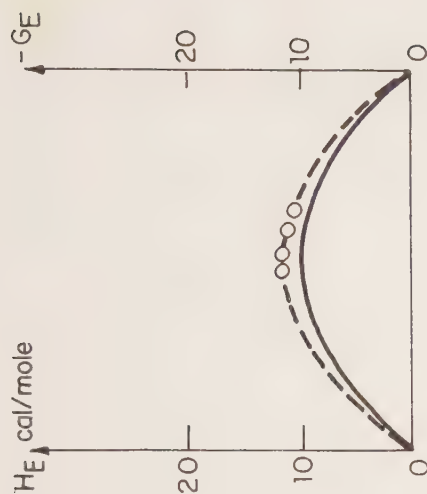
La validité de l'équation (2,53) a été testée en comparant les résultats obtenus pour l'enthalpie libre et l'enthalpie d'excès aux données expérimentales de la littérature. Comme le montrent les graphiques de la Figure 15, l'accord est particulièrement favorable pour les systèmes de paraffines à l'aide desquels le modèle a été bâti. Cependant des résultats satisfaisants sont obtenus pour d'autres familles d'hydrocarbures.

Dans le Tableau III, nous comparons les résultats obtenus pour différents systèmes aux valeurs expérimentales d'une part, et aux valeurs calculées par Hermesen (20) et Flory (12) (1) (11) (30) d'autre part, pour des mélanges équi-moléculaires.

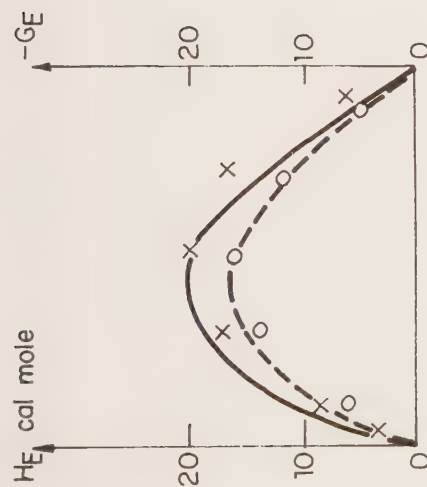
Les écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales sont les plus significatifs, pour les trois théories, dans le cas de mélanges mettant en jeu des molécules dont la décomposition en groupes indépendants peut paraître arbitraire. Dans un certain nombre de cas, cependant, notre théorie permet d'améliorer la prédiction, en particulier des chaleurs de mélange.

CONCLUSION

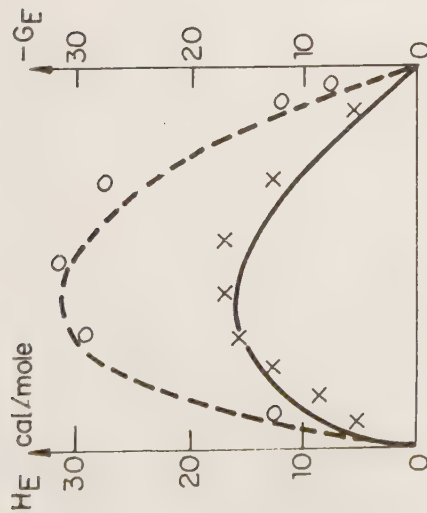
Les succès des théories moléculaires ont été limités par leur application aux seules molécules présentant un champ de force sphérique. Dans le cas de



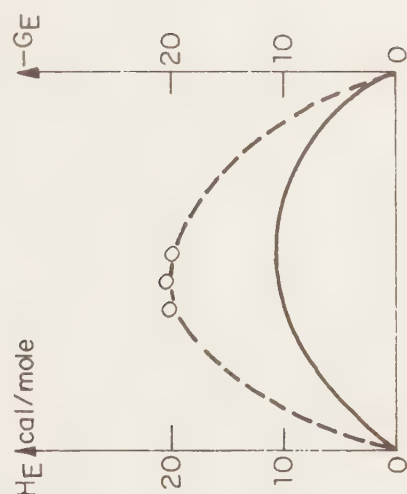
DECANE HEXADECANE
293°K



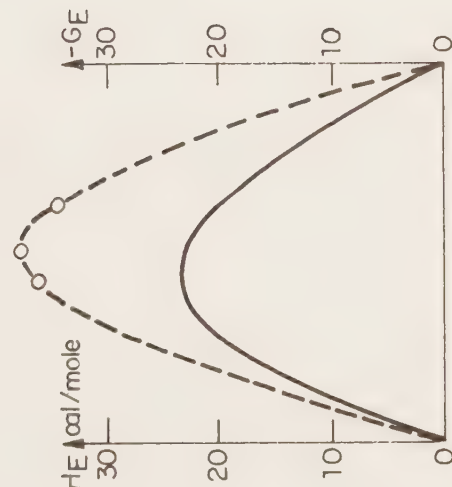
HEXANE HEXADECANE
313°K



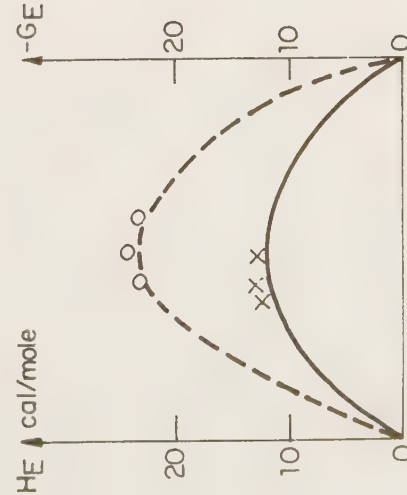
HEXANE HEXADECANE
293°K



OCTANE HEXADECANE
293°K



PENTANE HEXADECANE
293°K



HEPTANE HEXADECANE
293°K

x G_E expérimental

— G_E calculé

o H_E expérimental

--- H_E calculé

FIGURE 15

TABLEAU III

Systèmes	T (°K)	G _E (cal/mole)			Réf.	H _E (cal/mole)				Réf.
		Expérimental	Calculé	Hermesen		Expérimental	Calculé	Flory	Hermesen	
Pentane Hexadécane	293		-23			36,8	36,2			(3)
Hexane Hexadécane	293	-17	-15	-2	(4)	31	29	23	26	(3)
Hexane Hexadécane	313	-19	-18		(4)	15,5	14,5	19		(4)
Heptane Hexadécane	293	-12	-11	-2	(18)	26,5	24	16	20	(21)
Octane Hexadécane	293		-11			21	22	12		(19)
Décane Hexadécane	293		-10			12	12	5	0	(19)
Hexane Dodécane	293	-5	0		(20)	10	7	12		(20)
Cyclohexane Hexadécane	298	43	80		(5)	120	102			(7)
Cyclohexane Hexane	293	17	29	21	(10)	50	43	37	36	(10)
Cyclohexane Benzène	313	76	109	76	(17)	180	166	140	232	(16)
Benzène Toluène	308	37,2	20		(14)	13	19			(15)
Benzène Isooctane	298	100	142		(6)	230	170			(7)
Benzène Hexane	293	76	120	76	(13)	205	170	147	105	(8)
Benzène Heptane	343	68	113	50	(2)	184	155		121	(2)
Benzène Néopentane	273	132	128	136	(9)	26	200			(15)
Benzène P-xylène	308		32,8				25			
Heptane Méthylcyclohexane	323	0	0	0	(1)	5	5,4		0	(7)
Ethylbenzène Octane	293	48	73		(12)	158	140			(22)
Toluène P-xylène	298		14			18	19			(11)

* Les références bibliographiques relatives aux données sont notées dans une table séparée en fin de Chapitre

structures plus complexes, les études des interactions moléculaires, n'ont pas abouti jusqu'à présent à des prédictions totalement satisfaisantes. L'interprétation des propriétés moléculaires que nous présentons dans ce travail, introduit une notion nouvelle dans la définition en termes de groupes, des interactions moléculaires ; les hypothèses concernant la nature des contacts rejoignent les conclusions récentes de Kreglewski (24). De plus, la fonction de partition universelle du corps pur est à la base d'une méthode prédictive qui rend compte avec précision des propriétés de substances de nature très différente. L'ensemble du travail présenté associe les propriétés des corps purs à celles des mélanges et permet de calculer de manière satisfaisante les équilibres de cristallisation des solutions de paraffines lourdes que nous étudions dans le cadre du déparaffinage des huiles.

REFERENCES RELATIVES AUX PROPRIETES D'EXCES

(Tableau III)

1. - BRANDT M. et ROCK M.
Chem. Ing. Tech. - (1957) - 29 - 397
2. - BROWN I. et EWALD A.H.
Austr. Journ. Scient. Res. - Series A - (1951) - 4 - 198
3. - Mc GLASHAN M.L. et MORCOM K.W.
Trans. Farad. Soc. - (1961) - 57 - 907
4. - Mc GLASHAN M.L. et WILLIAMSON A.G.
Trans. Farad. Soc. - (1961) - 57 - 588
5. - GOMEZ IBÁÑEZ J.D. et SHIEH J.J.C.
J. Phys. Chem. - (1965) - 69 - 1660
6. - KENNY J.W.
Chem. Eng. Sc. - (1956) - 6 - 116
7. - LUNDBERG G.W.
J. Chem. Eng. Data - (1964) - 9 - 193
8. - MATHIESON A.R. et THYNNE J.C.J.
J. Chem. Soc. - (1956) - 3708
9. - MATHOT V. et DESMYTER A.
J. Chem. Phys. - (1953) - 21 - 782
10. - MATHOT V.
Bull. Soc. Chim. Belg. - (1950) - 59 - 111
11. - MURAKAMI S., LAM V.T. et BENSON G.C.
Journ. Chem. Therm. - (1969) - 1 - 397
12. - MURTI P.S. et VAN WINKLE M.
A.I.Ch.E. Journ. - (1957) - 3 - 517
13. - MYERS H.S.
Ind. Eng. Chem. - (1955) - 47 - 2215
14. - NIGAM R.K. et SINGH P.P.
Trans. Farad. Soc. - (1969) - 65 - 950
15. - RASTOGI R.P., NATH J. et MISRA J.
J. Phys. Chem. - (1967) - 71 - 1277

16. - RATNAM A.V., RAO C.V. et MURTI P.S.
Chem. Eng. Sci. - (1967) - 17 - 392
17. - SCATCHARD G., WOOD S.E. et MOCHEL J.M.
Journ. Phys. Chem. - (1939) - 43 - 119
18. - VAN DER WAALS J.H. et HERMANS J.J.
Rec. Trav. Chim. - (1950) - 69 - 971
19. - VAN DER WAALS J.H. et HERMANS J.J.
Rec. Trav. Chim. - (1950) - 69 - 949
20. - VAN DER WAALS J.H.
Rec. Trav. Chim. - (1951) - 70 - 101
21. - VAN DER WAALS J.H.
Trans. Farad. Soc. - (1956) - 52 - 916
22. - YANG C.P. et VAN WINKLE M.
Ind. Eng. Chem. - (1957) - 47 - 293

C H A P I T R E I I I

TECHNIQUES DE MESURE DES EQUILIBRES DE CRISTALLISATION

I. - INTRODUCTION - CINETIQUE DE LA CRISTALLISATION

La formation d'un solide cristallin à partir d'une phase liquide homogène ne peut avoir lieu que si le système est maintenu à une température inférieure à la température de l'équilibre thermodynamique. Cet état métastable peut, dans certains cas, être maintenu très loin des conditions thermodynamiques de l'équilibre. Généralement, le processus de cristallisation passe par trois stades :

- établissement de la sursaturation ;
- formation de germes cristallins ;
- croissance des cristaux.

Dans tous les cas, l'analyse thermique d'un système susceptible de cristalliser est affectée par ce phénomène de retard à la cristallisation. Ceci représente un grave inconvénient pour les mesures précises de points de cristallisation de solutions. En effet, si dans le cas d'un corps pur, la température d'équilibre est atteinte au bout d'un temps plus ou moins long (Figure 16, pour un mélange, la superposition de l'évolution de la composition et de la température ne permet pas d'atteindre le point de cristallisation thermodynamique du mélange initial (Figure 16). De plus, dans ce dernier cas, la répétition d'une même expérience conduit à des résultats différents même lorsque l'on s'efforce de conserver des conditions de refroidissement identiques.

Différentes méthodes ont été proposées pour obtenir une estimation satisfaisante de la température de cristallisation(46) et il a été retenu pour

l'exploitation ultérieure des résultats celle étudiée par Andrews, Kohman et Johnston (2). Cette méthode d'extrapolation peut être menée à l'aide d'un ordinateur et fournit des résultats rapides et précis.

La Figure 16-c représente la courbe de refroidissement d'une solution binaire. La phase liquide est homogène dans la partie AC ; elle cristallise à la température Θ_C . La température des deux phases croît alors jusqu'à Θ_1 pour suivre la courbe de refroidissement DE.

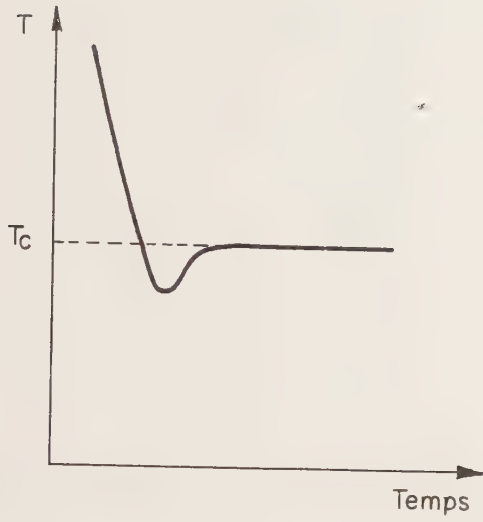
Entre B et D, à la température Θ_1 , le liquide homogène devient mélange diphasique. Andrews et Coll. montrent qu'il existe une relation entre la température Θ_1 et l'aire A (BCDJL). L'extrapolation de la courbe représentant la température Θ_1 en fonction de A (BCDJL) pour A nul, permet d'obtenir Θ_0 , la température vraie de cristallisation.

II. - APPAREIL DIFFERENTIEL - DESCRIPTION ET UTILISATION

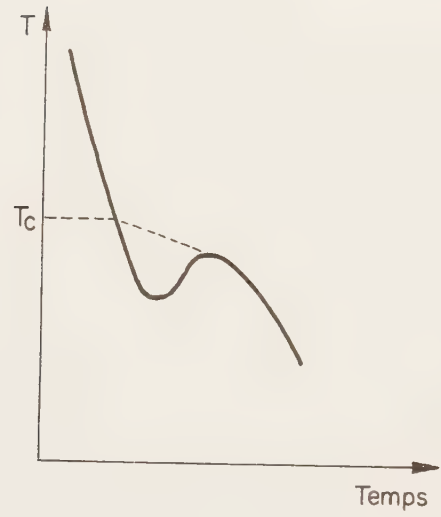
Le premier appareil que nous avons réalisé est destiné aux mesures des températures de cristallisation, plus spécialement dans les parties proches de l'eutectique ou de l'insolubilité totale. Dans ce cas là, le tracé des courbes de refroidissement (Figure 16) demande un grand soin car les effets thermiques mis en jeu sont très faibles.

1. - Principe

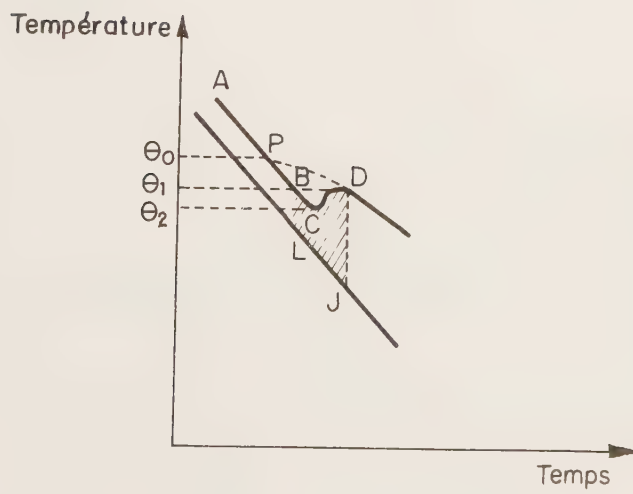
L'appareil est un calorimètre différentiel qui permet de détecter, par l'intermédiaire de résistances de platine, la quantité de chaleur dégagée lors de la cristallisation. Nous avons noté sur les Figures 17 et 18 les schémas d'ensemble et de détail de la cellule de mesure.



a



b



c

Fig16

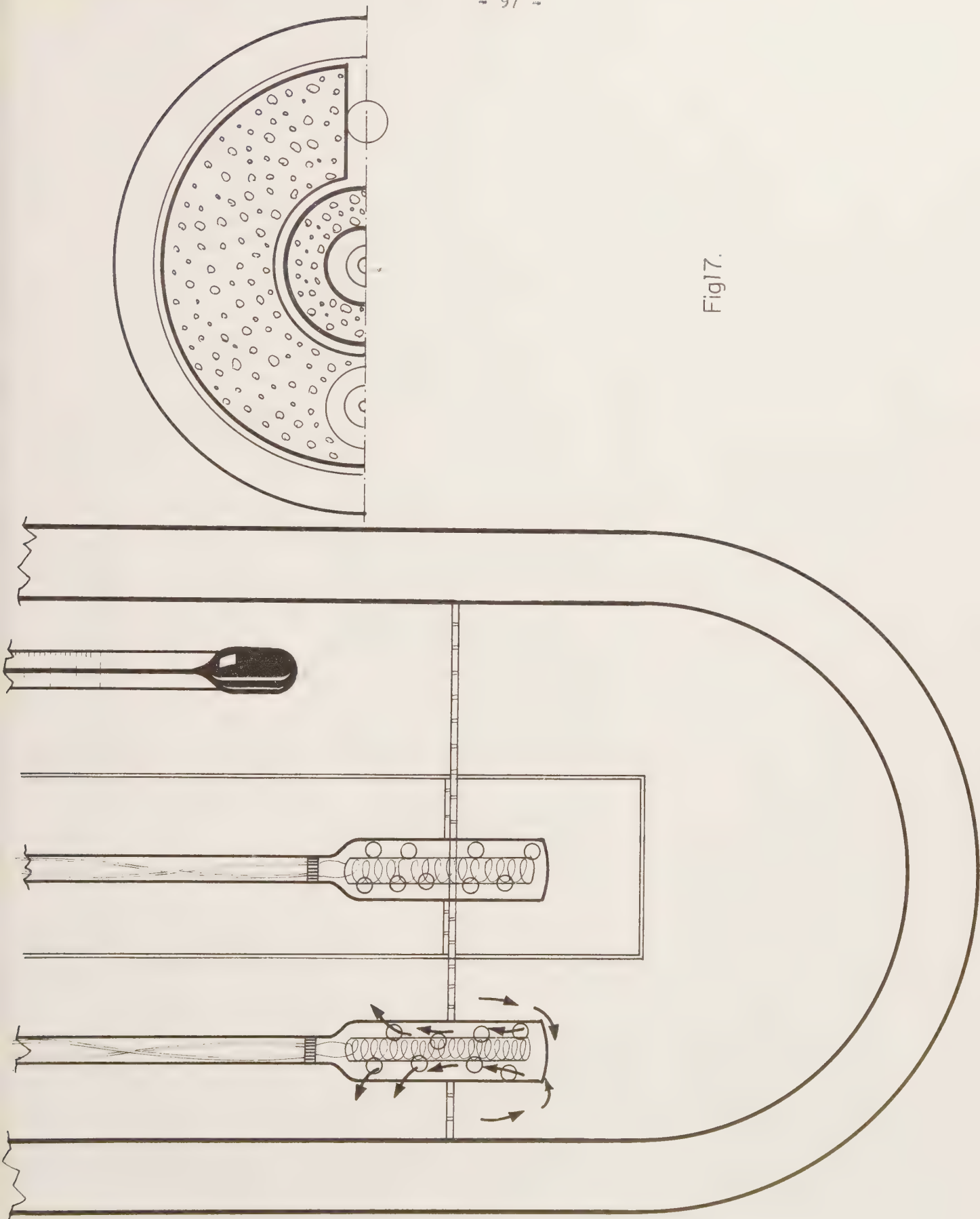


Fig17.

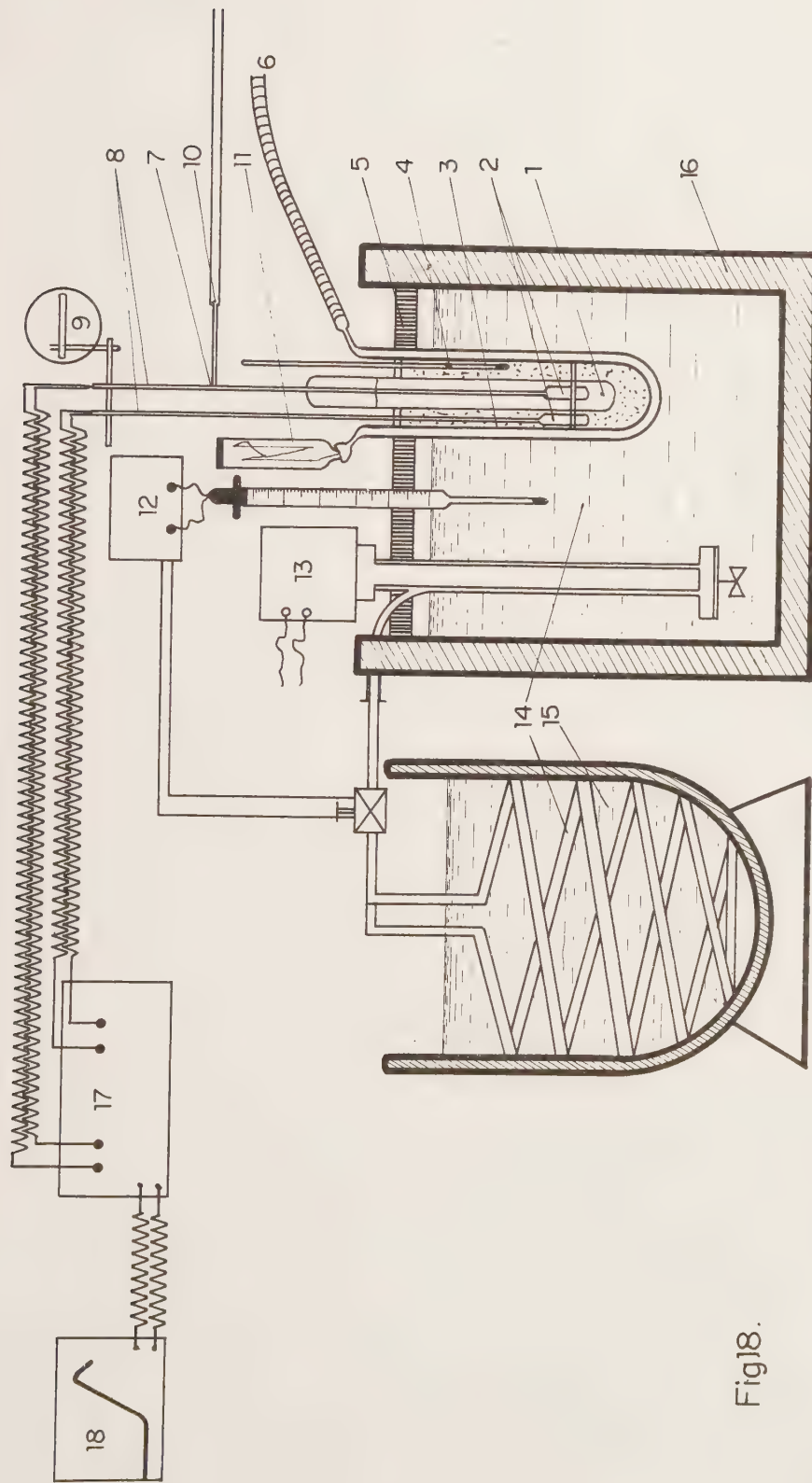


Fig 18.

- 1 - Cellule de mesure
- 2 - Résistances de platine de 100 Ω
- 3 - Bain intermédiaire
- 4 - Thermomètre étalonné - prise de température
- 5 - Enceinte à double paroi (vide)
- 6 - Circuit de vide (vers pompe à palettes)
- 7 - Tube de verre servant de guide $\varnothing$ int. 10 mm
- 8 - Tige du piston
- 9 - Système d'agitation synchrone

- 10 - Arrivée de gaz sec
- 11 - Mesure du vide
- 12 - Système d'asservissement - Régulation du refroidissement
- 13 - Pompe de circulation
- 14 - Circuit réfrigérant
- 15 - Bain froid
- 16 - Enceinte calorifugée
- 17 - Pont de mesure différentiel (pont d'extensométrie AOIP B 21 R)
- 18 - Enregistreur Sefram

2. - Fonctionnement

La solution à étudier, contenue dans l'enceinte (1), se trouve agitée par le piston (2). Le bain réfrigérant (14) est refroidi rapidement de manière à établir une différence de 10 °C environ entre les liquides (3) et (14). Un vide de 10^{-3} à 10^{-4} Torr est établi dans le circuit (6) à l'aide d'une pompe à palettes. La chute de la température des liquides (1) et (3) devient alors très régulière ; il suffit à ce moment de conserver constante la différence de température entre les bains (3) et (14). Ceci peut s'obtenir très facilement, soit manuellement, soit à l'aide d'un système moteur, électrovanne et thermomètre à contact. Une fois le régime établi, le refroidissement de la solution (1) est parfaitement linéaire au cours du temps et suffisamment lent pour les besoins de l'expérience (1 à 3 °C par heure).

3. - Caractéristiques des divers organes

a. - Agitation

La Figure 17 indique le montage utilisé. Le liquide suit le tracé indiqué, assurant un bon contact avec les sondes, tout en maintenant une agitation efficace. Afin d'éviter des différences parasites entre les deux branches du pont de résistances nous avons adopté un mouvement synchrone des deux pistons.

b. - Mesure de température

Le dispositif différentiel nous amène à choisir une référence. Celle-ci est constituée par le bain (3) dont nous mesurons la température à l'aide du thermomètre de précision (4). L'indication lue sur le pont de mesure ainsi que l'enregistrement de la différence de température des liquides (1) et (3) permettent de déduire la courbe de refroidissement de (1).

α - Pont de mesure

Le pont d'extensométrie utilisé permet, par simple action manuelle, de mesurer le déséquilibre du pont contenant les deux résistances de platine ($R = 100 \Omega$ à 0 °C).

β - Etalonnage du pont

L'équilibre de référence s'obtient en plongeant les deux sondes dans le même bain. Connaissant la position, nous avons étudié les variations de la quantité $\Delta R/R$ lorsque les deux sondes sont portées à des températures différentes. ΔR représentant alors la différence de résistance des deux sondes. Le test de l'appareillage a été fait dans un premier temps à l'aide d'un diagramme de cristallisation parfaitement connu. Nous avons ainsi vérifié que la formule proposée par le constructeur de la sonde de platine convenait à nos besoins. Le système choisi a été benzène tétrachlorure de carbone. Chaque sonde a été immergée respectivement dans un bain de benzène pur, à l'équilibre de cristallisation, et dans un bain analogue contenant une faible quantité connue de tétrachlorure. Par simple application de l'hypothèse des solutions idéales nous avons adopté la formule :

$$R = R_0 (1 + 3.938 \cdot 10^{-3} T - 5.8 \cdot 10^{-7} T^2) \quad T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

γ - Dérive de l'équilibrage

Les deux sondes de platine se trouvent portées à des températures différentes et n'ont donc pas la même résistance. Lorsque les températures des liquides (1) et (3) varient, nous devrions observer une dérive de l'équilibrage du pont. Il est cependant possible de montrer que l'erreur encourue peut être parfaitement négligée.

c. - Arrivée de gaz sec

L'appareil pouvant être utilisé à basse température, il est indispensable d'éviter la condensation de l'humidité atmosphérique dans l'enceinte (1). Nous avons prévu à cet effet une arrivée à faible débit d'un gaz inerte sec.

d. - Initiation de la cristallisation

Dans le cas particulier des solutions de paraffines, le phénomène de surfusion n'est jamais très important (quelques dixièmes de $^\circ\text{C}$). Cependant, certains systèmes, pour lesquels notre appareil peut être utilisé, présentent des surfusions de plusieurs degrés. Afin d'éviter les erreurs encourues par de tels phénomènes,

nous initions la cristallisation à l'aide d'une aiguille métallique préalablement portée à très basse température. La cristallisation se développe dès que la pointe entre en contact avec le liquide.

4. - Résultats expérimentaux

Bien qu'il soit utilisable dans tout le domaine des concentrations, cet appareil est particulièrement bien adapté pour l'étude de solutions diluées. En effet, la sensibilité du dispositif différentiel permet de déceler la cristallisation de solutions dont les concentrations molaires sont de l'ordre de 10^{-3} . Ainsi, les températures d'équilibre d'une solution très diluée seront atteintes avec une bonne précision. Pour chaque solution de titre connu par pesée, nous réalisons quatre à cinq mesures de température de cristallisation.

a. - Etude expérimentale de l'eutectique aromatique-paraffine

L'appareil utilisé permet de déterminer la température TE d'un eutectique. En effet, considérons une solution de composition X et refroidissons la comme précédemment. Après cristallisation, la température du mélange diphasique se déplace suivant la courbe d'équilibre de TX à TE (Figure 19). C'est à ce moment que devraient apparaître les premiers cristaux de solvant. En fait nous avons constaté alors une importante surfusion de ce dernier ; on observe bien en effet l'apparition de l'eutectique malgré la présence de cristaux de paraffine.

Nous avons pu mesurer les températures des eutectiques pour les solutions n-tétraconane-benzène, octacosane-benzène. Les courbes température-temps obtenues sont semblables à celles d'un corps pur. La Figure 20 représente une courbe expérimentale de refroidissement pour le système octacosane-benzène (cas d'une faible surfusion du solvant). Connaissant la température TE de l'eutectique, il est facile par extrapolation d'un liquidus d'atteindre la composition correspondante. D'autre part, nous pouvons à titre d'indication supplémentaire, utiliser l'approximation des solutions idéales. En effet, l'eutectique appartient au liquidus du

solvant. Comme il se trouve dans notre cas particulier que la concentration molaire est faible, nous pouvons espérer que la loi de l'abaissement cryoscopique s'applique. C'est ce que nous avons vérifié sur la Figure 21.

b. - Conclusion

L'appareil que nous venons de présenter nous a permis d'établir un certain nombre de diagrammes de cristallisation dans les parties diluées en paraffines. Nous les présentons dans le chapitre consacré aux résultats expérimentaux. Les précisions obtenues sont très satisfaisantes malgré la simplicité de la mise en oeuvre de la méthode. Par ailleurs, l'appareillage peut être utilisé d'une manière intéressante, pour déterminer la composition d'une solution donnée. Il a été ainsi utilisé pour mesurer des concentrations de solutions de méta et paraxylène, dans le cadre d'une étude de cinétique de cristallisation (*). Cependant, pour une étude plus systématique des mélanges qui intéressent notre problème, nous avons été amenés à réaliser un second appareil qui permet d'explorer rapidement la zone de cristallisation d'un système donné. Celui-ci complètera l'action de notre calorimètre différentiel qui n'interviendra que lorsqu'une investigation fine sera nécessaire.

III. - MICRO-CRISTALLISEUR

L'appareil que nous décrivons et que nous avons réalisé est destiné à tracer l'évolution continue de la température de cristallisation d'un système dont la composition varie.

1. - Principe

Lors de nos premiers travaux sur la détermination de points de cristallisation, nous avons employé une méthode de titrage isotherme qui nous donnait, dès l'apparition des cristaux, une bonne idée de la composition correspondante.

(*) NOISIER J.C. - Thèse - Paris - (1972)

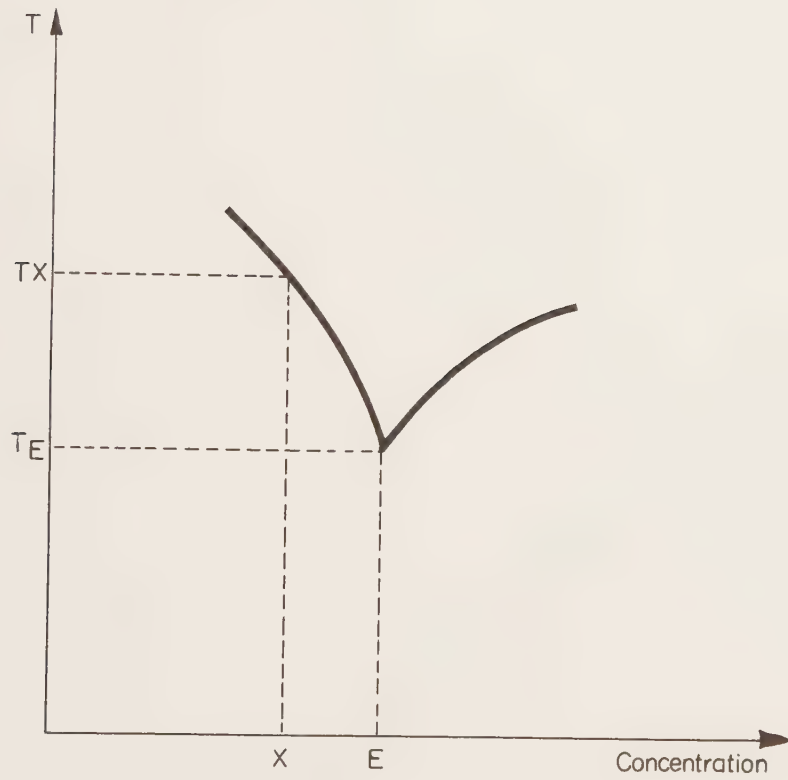


Fig.19 .

Fig20. Système octacosane - benzène

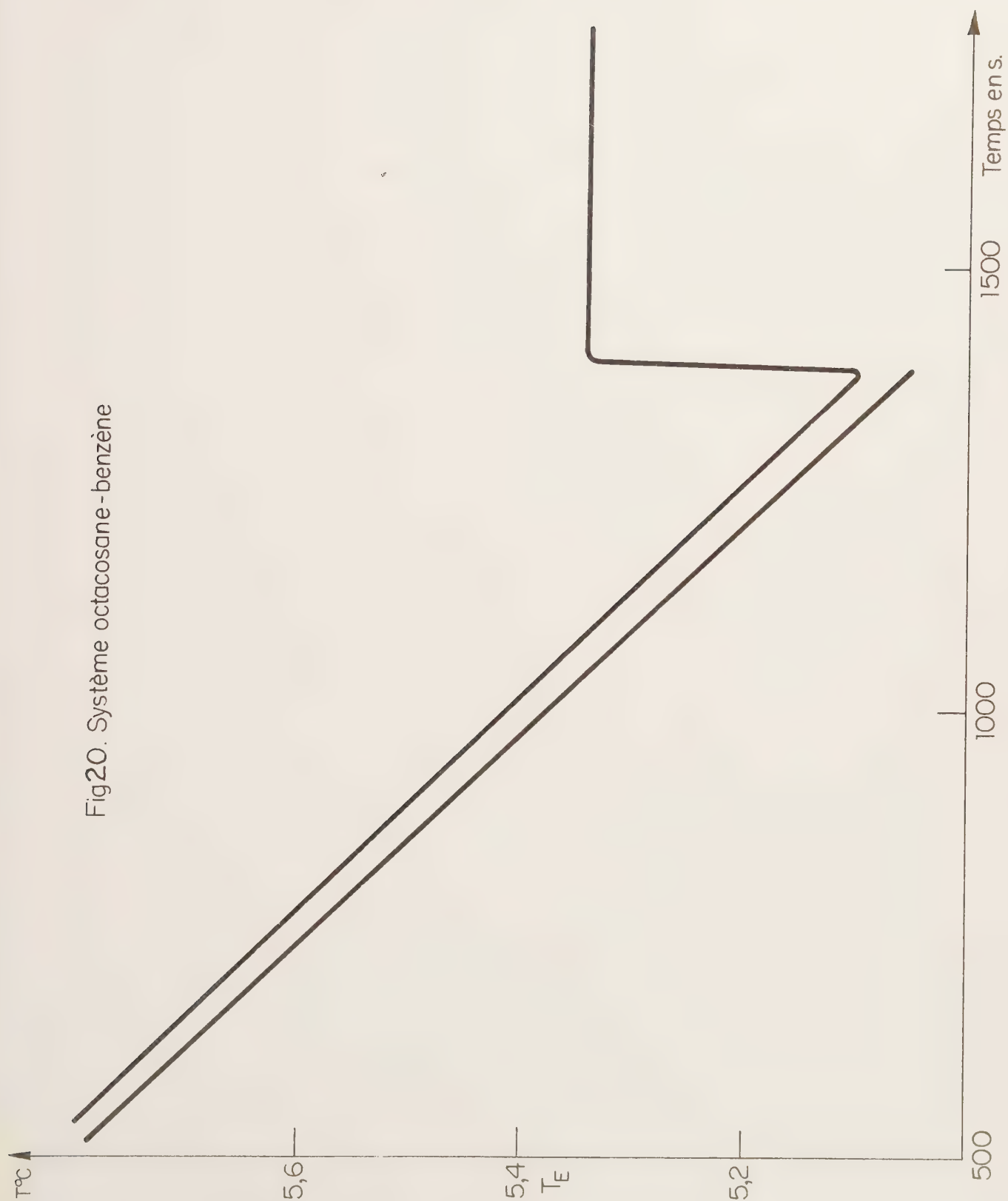
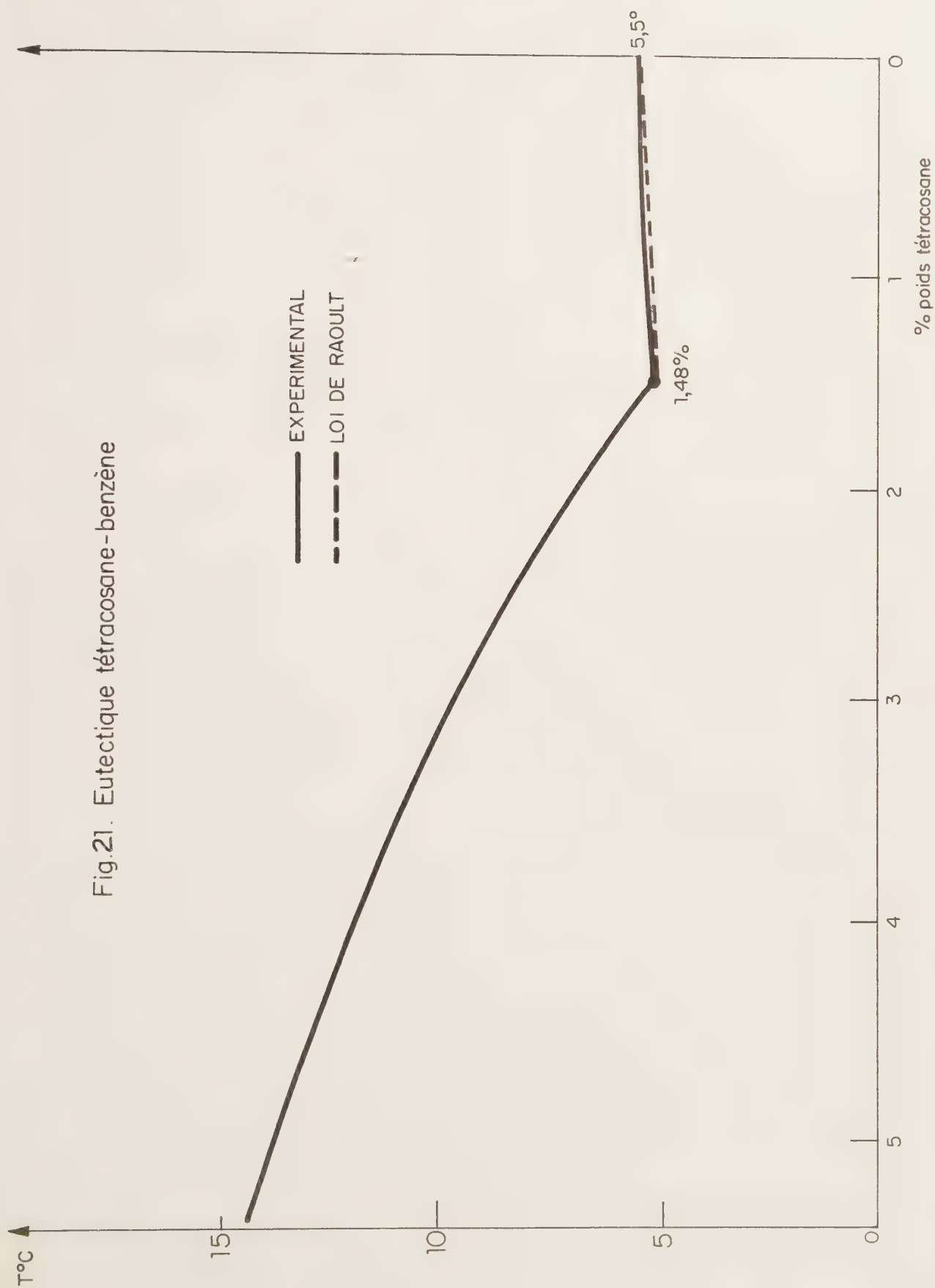


Fig.21. Eutectique tétracosane-benzène



En éclairant fortement la cellule de mesure, nous pouvions assez distinctement déceler le moment de la cristallisation puis celui de la fusion. En répétant l'opération, nous nous affranchissions du phénomène de surfusion, les germes étant toujours présents dans la solution étudiée ; les manipulations sont cependant longues et fastidieuses. Nous avons pensé à perfectionner la méthode et nous avons mis au point un micro-cristalliseur où l'observation visuelle est remplacée par une cellule photo-électrique.

Schéma de principe

La Figure 22 donne le schéma d'ensemble de l'appareil dont les différents organes sont étudiés séparément.

2. - Fonctionnement

Le système source lumineuse-cellule n'est en fait qu'un turbidimètre. Le circuit cellule réagit lorsque la turbidité du milieu dépasse un certain seuil. Le dispositif d'asservissement de la température est tel que lorsque les cristaux tendent à disparaître, la température est réduite, alors qu'elle est augmentée lorsque le voile est trop important. On converge de cette façon assez rapidement vers une température d'équilibre qui correspond à un certain taux de cristaux. Si le circuit cellule est très sensible, on voit qu'on peut approcher très correctement le point de cristallisation thermodynamique pour lequel le taux de cristaux est nul. L'équilibre ainsi constitué peut être rompu si l'on rajoute à la température du système, soit l'un des constituants de la solution initiale, soit une de leurs solutions, soit encore un tiers composant. Cette addition de diluant provoque alors soit une apparition, soit une disparition de cristaux qui sera transformée par le circuit cellule en une élévation ou un abaissement de la température. Un nouvel état d'équilibre est ainsi bientôt atteint qui correspond à la température de cristallisation du nouveau système formé. Si l'adjonction est continue mais suffisamment lente pour que l'asservissement puisse réagir, on pourra suivre l'évolution de la température lorsque la concentration varie. Cette méthode permet de s'affranchir totalement du phénomène de surfusion.

3. - Description technique des différents organes

a. - Mesure de température

Nous utilisons en quelque sorte le principe mis au point dans notre premier appareil. L'agitation est provoquée par un piston de toile de téflon perforée dont l'axe est constitué par un tube d'acier inoxydable de diamètre 1 mm. A l'extrémité du piston est scellée une thermistance qui se trouve ainsi au sein même de l'agitation du liquide. Les conducteurs reliant la thermistance au pont de mesure sont glissés dans l'axe du piston (Figure 23). Pour éviter les pertes thermiques dues à la conductibilité de l'acier, l'axe est gainé de téflon. Ce dispositif permet d'obtenir une ligne de température stable lorsque l'agitation a lieu.

α - Etalonnage de la thermistance

Le montage de régulation de température du bain dans lequel se trouve la cellule permet une stabilité de température de l'ordre de 1/100 °C (voir description du bain). A l'aide de thermomètres pour cryoscopie étalonnés par le Conservatoire National des Arts et Métiers, nous avons pu tracer la variation de la résistance de la thermistance en fonction de la température (Figure 24). Celle-ci est de forme exponentielle.

β - Pont de mesure

Nous avons adopté le principe de l'équilibrage d'un point de Wheatstone pour la mesure de la résistance. Il est facile de montrer que lorsque le pont est déséquilibré, l'intensité passant dans la branche AB est pratiquement proportionnelle à la différence des produits des résistances croisées (Figure 25).

$$ig \neq K \times (R_1 \times T - R_2 \times T_0)$$

A l'équilibre $R_2 \times T_0 = R_1 \times T$ et ig est nul. La température est alors t_0 . Lorsque la température passe de t_0 à t , T peut s'exprimer par :

$$T = T_0 \exp (t - t_0)$$

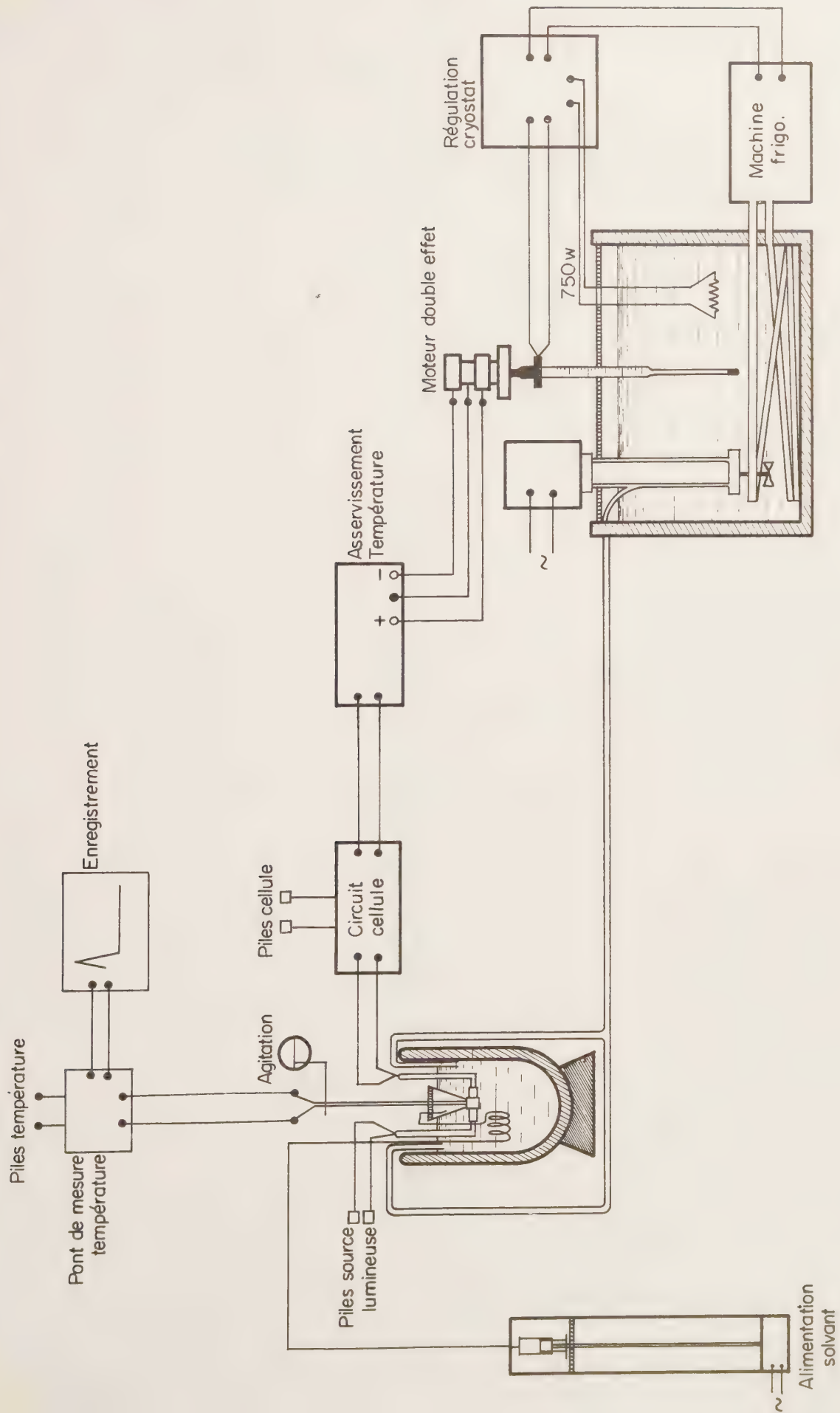


Fig. 22

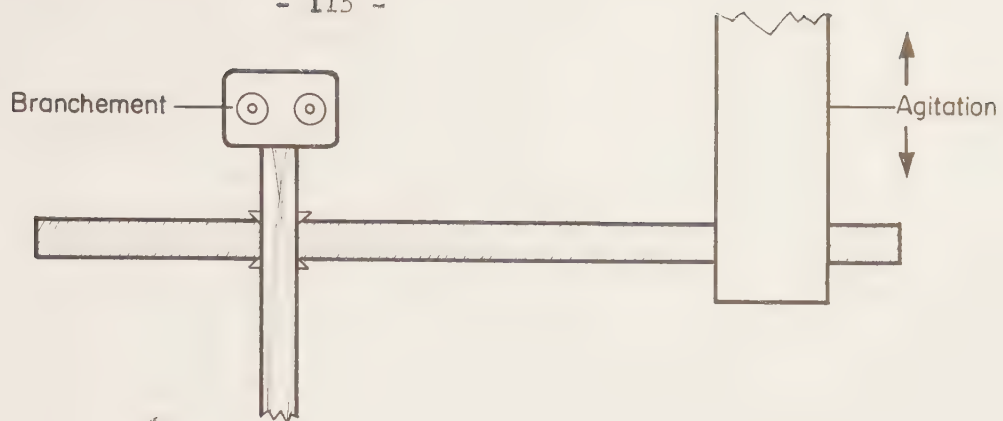
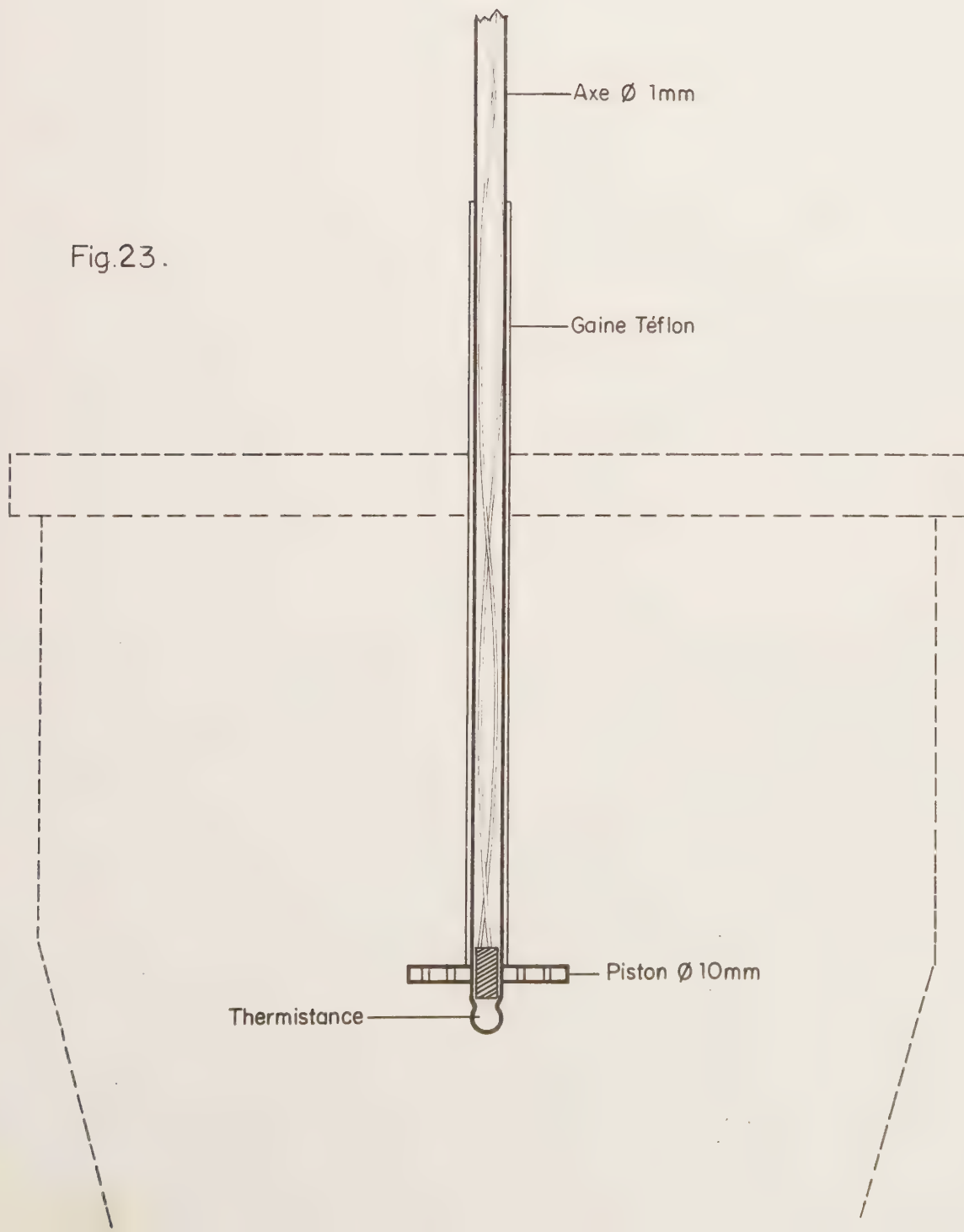
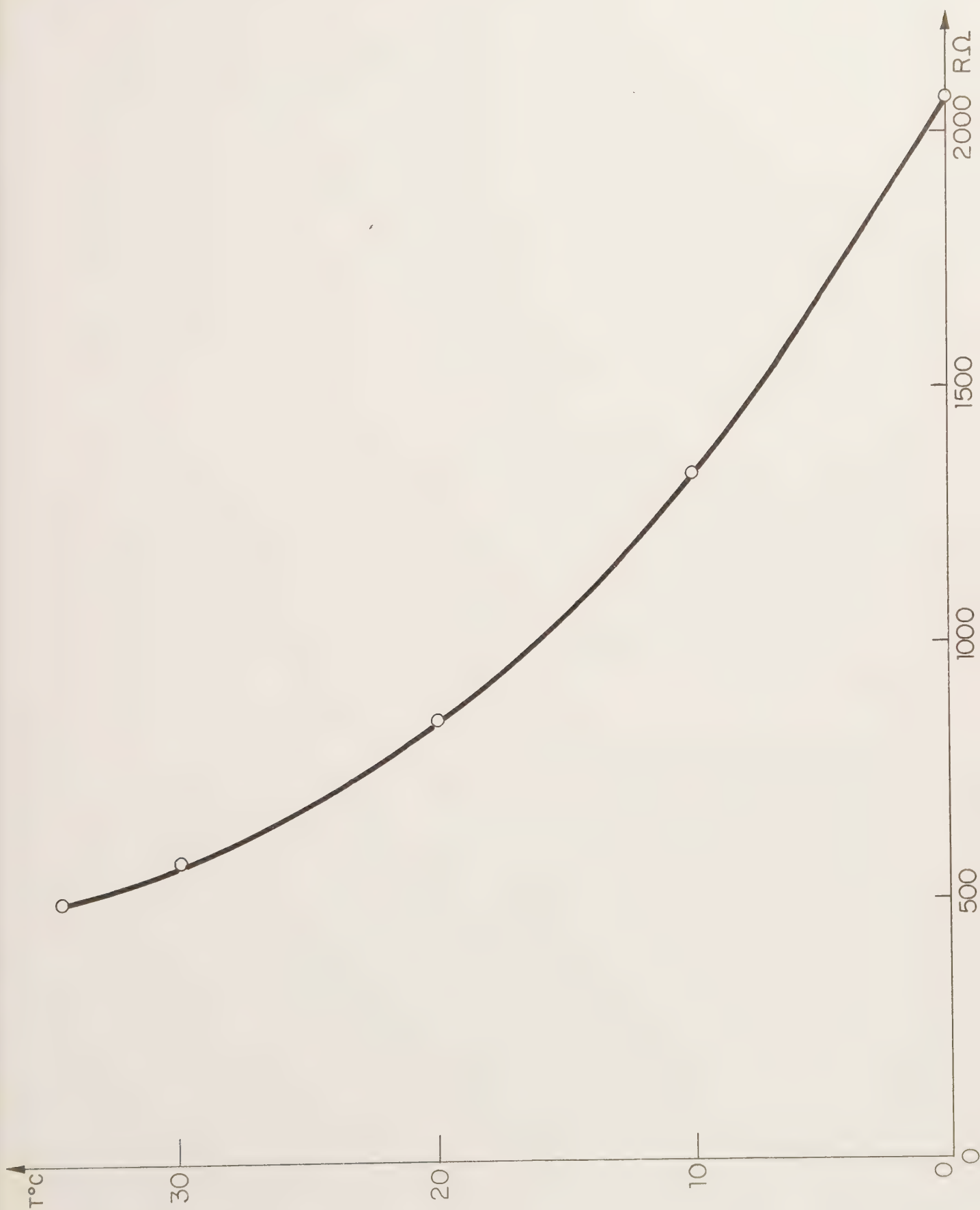


Fig.23.





pour de petites variations de t autour de t_0 on peut admettre que i_g est proportionnel à la différence $(t - t_0)$. Expérimentalement, pour le semi-conducteur utilisé, la linéarité est respectée de manière très satisfaisante dans un intervalle de 2 à 3 °C de part et d'autre du point d'équilibre, suivant les zones de température. En fixant arbitrairement les résistances R_1 et R_2 , il est possible de conserver la même thermistance pour des mesures dans différentes zones de température. Pour cela, il suffit de choisir pour X une valeur telle que l'équilibre soit réalisé à la température autour de laquelle on désire opérer. Nous disposons alors d'une plage de 5 à 6 °C. En employant un commutateur, nous pouvons utiliser le même circuit sur un large domaine avec une précision très satisfaisante.

Dans l'application expérimentale, nous avons choisi R_1 et R_2 égales de sorte que X est directement fourni par la courbe de la Figure 24. Le schéma de montage et les valeurs utilisées pour X sont représentés sur la Figure 26. Le courant i_g est mesuré par un enregistreur potentiométrique Servotrace type PE (Sefram - Paris). L'échelle est telle que la sensibilité de la mesure est inférieure à 0,01 °C. Nous avons d'autre part eu l'occasion de tester la fidélité du dispositif au cours du temps et avons noté une bonne stabilité.

b. - Cellule de mesure

La Figure 27 représente le croquis coté de l'enceinte de mesure. La pièce 2 existe en deux exemplaires qui sont destinés, l'un à recevoir la cellule, l'autre la source lumineuse. Ces pièces peuvent être disposées sur deux des trois faces de la pièce 1. Lorsqu'elles sont co-axiales, l'appareil fonctionne en absorption, lorsque leurs axes sont perpendiculaires, l'appareil fonctionne en diffraction. Les deux possibilités ont été expérimentées et l'absorption nous a paru plus sensible. Les fenêtres pratiquées dans la pièce 1 sont occupées par des plaquettes de verre optiquement neutre, qui formant hublot, isolent la source et la cellule des liquides contenus dans le cristalliseur. L'étanchéité est réalisée à l'aide de joints de téflon. Le tout est réalisé en acier inoxydable afin de faciliter le transfert de chaleur entre bain et solution. La pièce 1 comporte un couvercle en téflon, percé en son centre de manière à laisser coulisser l'axe du piston d'agitation. La forme tronconique a été calculée de manière à ce que

l'addition d'une certaine quantité de diluant ne fasse trop monter le niveau du liquide dans l'enceinte. De plus, l'agitation par piston s'en trouve améliorée. Enfin, il est prévu dans le couvercle une arrivée du liquide diluant. Durant la même mesure, le volume liquide peut être porté de 2 à 7 cm³ environ.

c. - Source lumineuse

Elle est constituée par une petite lampe à incandescence alimentée par un courant continu de 3 volts. Le faisceau est focalisé par une lentille formée par le verre même de la lampe. Les conducteurs sont glissés par le conduit de la pièce 2.

d. - Cellule photosensible

Il s'agit en fait d'une cellule photorésistive, dont la résistance varie très fortement lorsque change le flux lumineux. Comme la lampe à incandescence, elle est scellée dans un des deux exemplaires de la pièce 2, suivant son axe horizontal. Elle est reliée au circuit cellule qui est en fait très simple (Figure 28). Les deux potentiomètres A et B permettent de régler la sensibilité et l'amplitude du potentiel mesuré aux bornes de B par un enregistreur Sefram Graphispot. Lorsque l'éclairement de la cellule varie, la résistance du circuit et donc le potentiel aux bornes de B changent. Ceci entraîne un déplacement du chariot de l'enregistreur. Par simple action mécanique sur un contact sensible, celui-ci peut provoquer la mise en route du système d'asservissement de la température.

e. - Asservissement de la température

Le système de régulation du bain est relié à un thermomètre à contact gradué en 1/10 °C. La réponse que nous obtenons à l'aide d'un tel système est très satisfaisante. En fonctionnement statique, la ligne de température est stable au 1/100 °C dans la cellule ; en fonctionnement dynamique, la résistance de 750 W

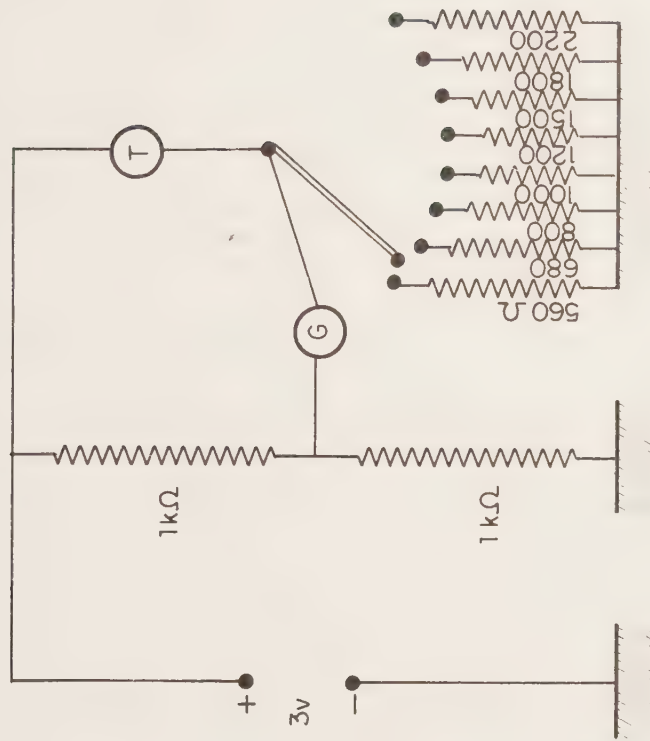


Fig.25.

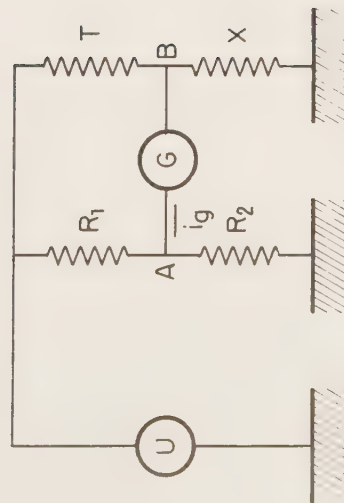


Fig.25.

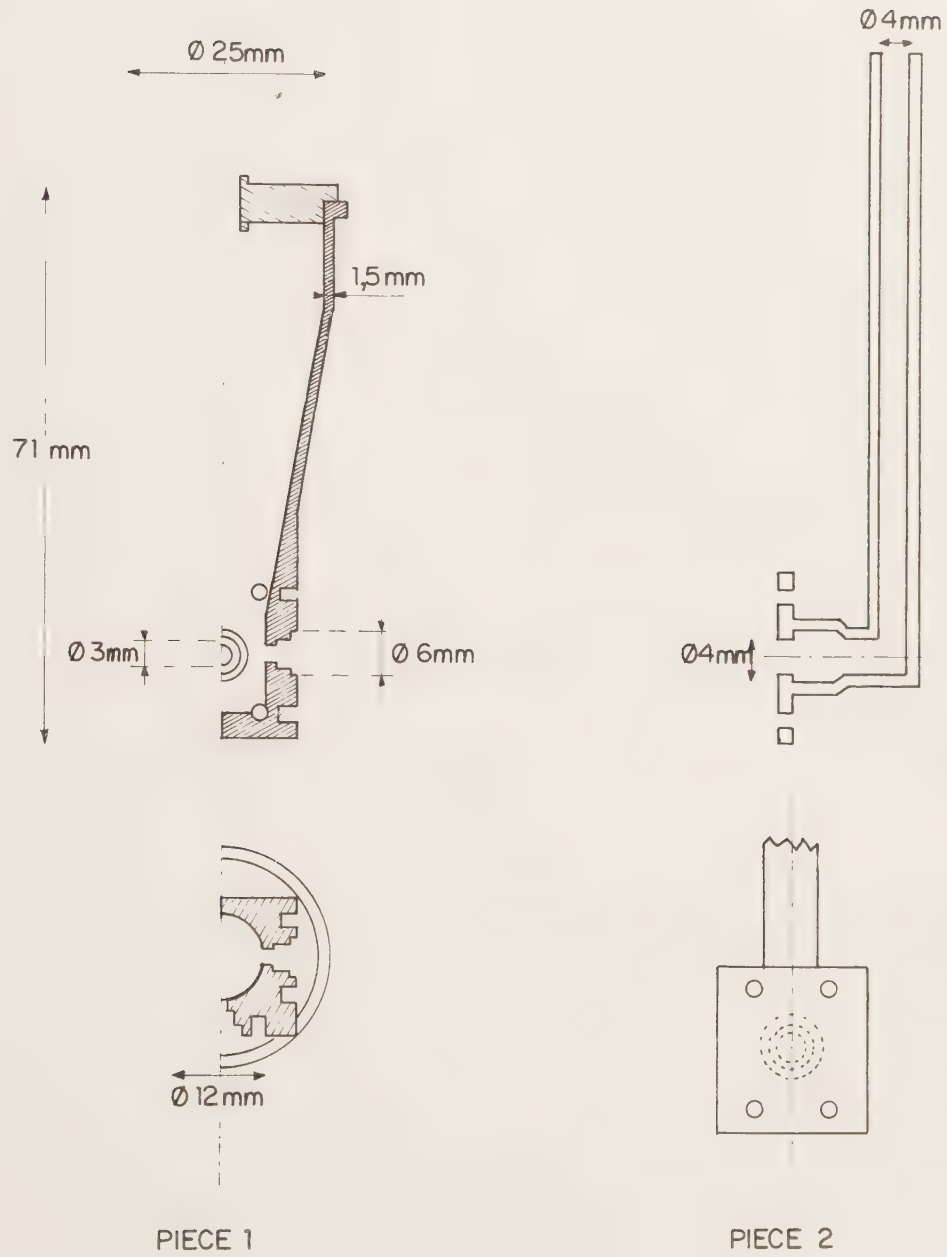


Fig.27.

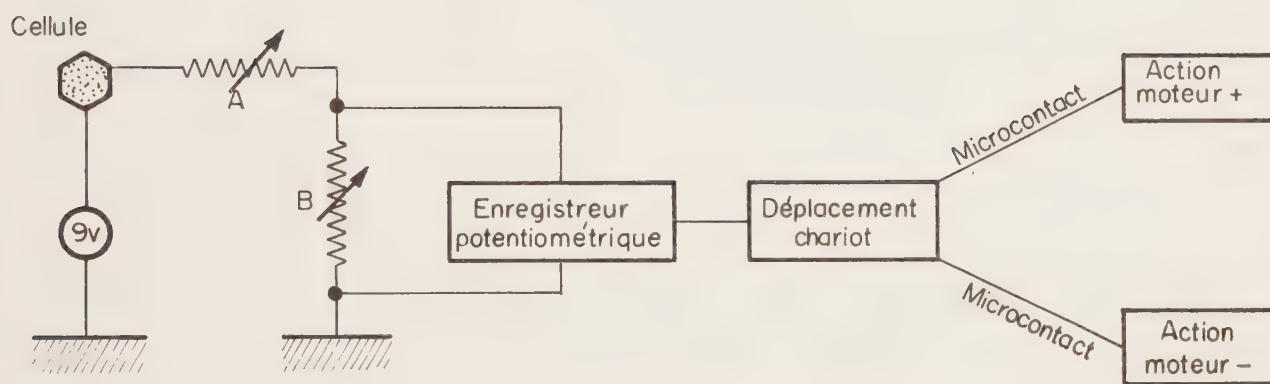


Fig28 .

et le dispositif frigorifique permettent d'obtenir un temps de réponse faible. L'action du moteur double effet (+ et -) sur le thermomètre à contact (Figure 22) est commandée par le déplacement du chariot de part et d'autre d'une zone correspondant à la concentration de cristaux choisie pour déterminer l'équilibre.

f. - Introduction du diluant

L'introduction peut se faire soit d'une manière discontinue, (l'équilibre s'établit au bout de quelques minutes), soit en continu, par addition très lente. Dans ce dernier cas le liquide introduit est préalablement porté à la température du bain par l'intermédiaire d'un serpentín capillaire métallique plongé dans le bain. Afin de connaître exactement la variation de la concentration au cours du temps, le liquide est injecté à l'aide d'une seringue de précision dont le piston est mû par un moteur d'horlogerie.

4. - Conclusion

Le micro-cristalliseur dont nous avons décrit le fonctionnement a été utilisé pour le tracé de diagrammes solide-liquide. Cependant, son principe peut être conservé pour la détermination de points de trouble dans le cas de systèmes donnant lieu à une démixtion.

Son utilisation est particulièrement bien adaptée à l'étude explorative que l'on pourrait faire sur des coupes pétrolières réelles. Nous nous sommes borné à des systèmes à nombre limité de corps purs que nous présentons dans la partie réservée aux résultats expérimentaux.

La réalisation des appareils que nous venons de présenter a été guidée par le souci de posséder des moyens d'investigation précise et pratique des équilibres de phases. Notre appareil différentiel permet une exploration fine des phénomènes de changement de phases et son action est complétée par l'exploration moins précise mais rapide réalisable à l'aide du micro-cristalliseur.

C H A P I T R E I V

EQUILIBRES DE CRISTALLISATION DES PARAFFINES LOURDES DISSOUTES DANS DES SYSTEMES

D'HYDROCARBURES AROMATIQUES ET DE CORPS POLAIRES

I. - INTRODUCTION - GENERALITES

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des mesures que nous avons effectuées à l'aide de l'appareillage décrit dans le chapitre précédent.

Afin que la présentation soit plus claire, nous avons choisi de montrer sous forme de diagrammes, les allures générales des courbes de cristallisation ; nous reportons en annexe les tableaux de chiffres des points expérimentaux plus directement exploitables. L'interprétation et l'utilisation de ces résultats font l'objet du chapitre V.

Produits utilisés

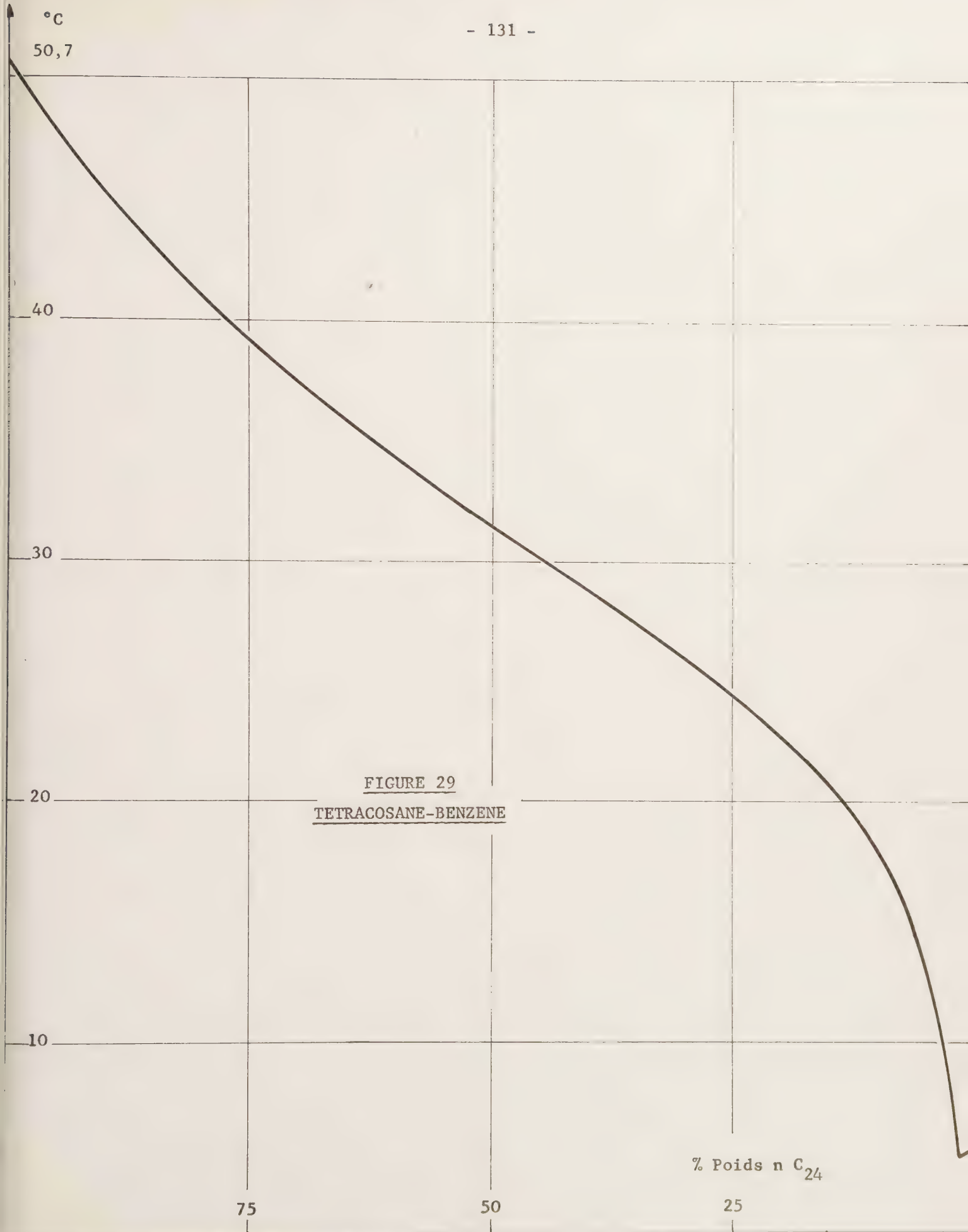
Les solvants aromatiques employés existent sous une forme commerciale suffisamment pure pour nos besoins. Ils ont cependant été séchés et conservés sur coupures de sodium. Les paraffines dont nous disposions ont été analysées par le service spécialisé de l'Institut Français du Pétrole. La présence de trois à cinq pour cent d'impuretés nous a amené à réaliser l'appareil de purification par fusion de zone que nous décrivons en annexe. La qualité des produits obtenus par cette méthode est satisfaisante.

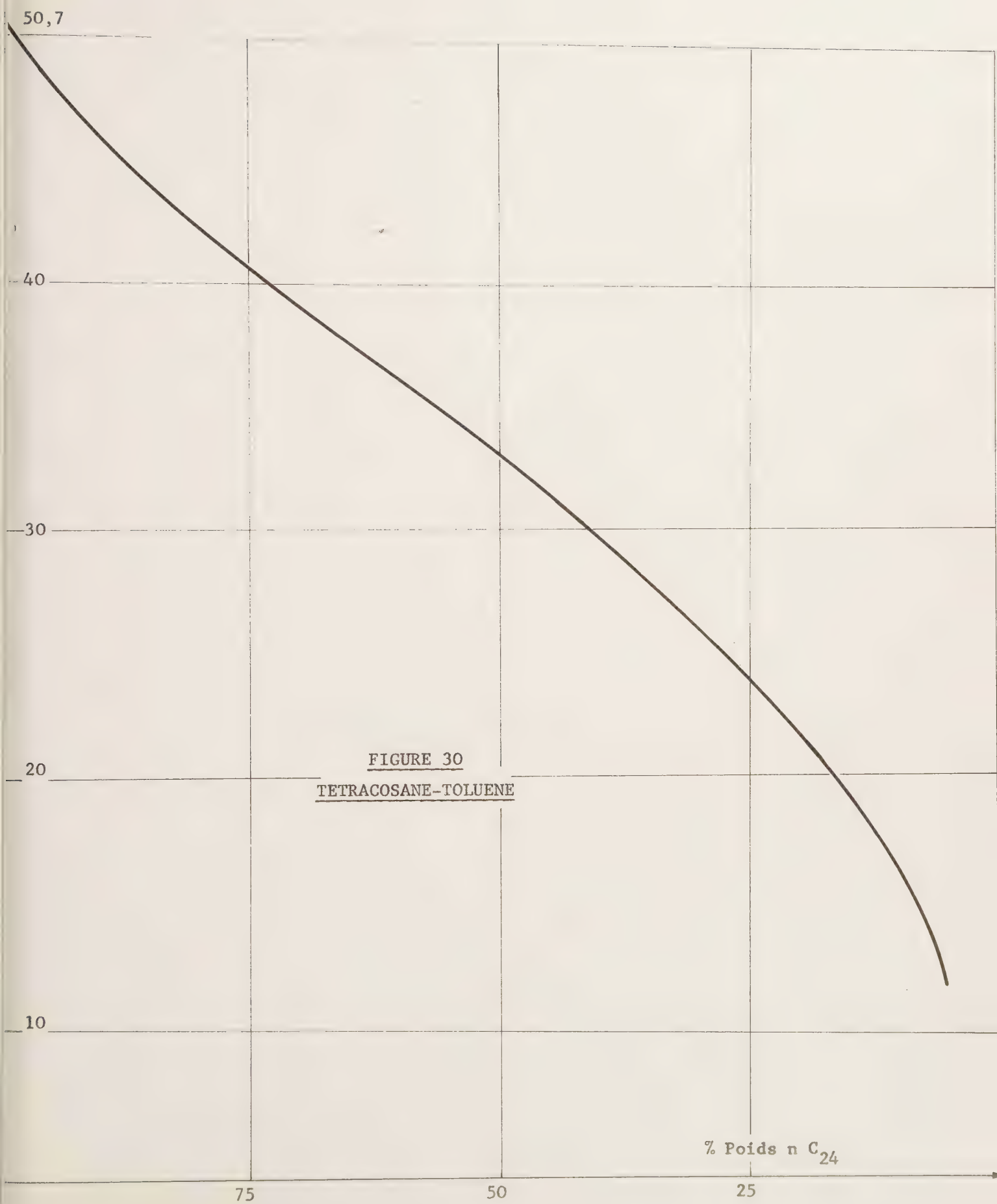
<u>Produit</u>	<u>Provenance</u>	<u>Conditionnement</u>	<u>Test de qualité</u>
Benzène	MERCK	Sodium	Point de fusion
Toluène	MERCK	Sodium	Chromatographie
Ethylbenzène	Prolabo	Sodium	Chromatographie
Dodécylbenzène	Koch. light. lab.	Sodium	{ Point de fusion Chromatographie
Acétone	Prolabo	—	Chromatographie
Méthylisobutylcétone	Prolabo	—	Chromatographie
Diméthylsulfoxyde	I.F.P.	Tamis moléculaire	Chromatographie
Tétracosane	Fluka	Fusion de zone	Spectrométrie de masse
Octacosane	Fluka	—	Spectrométrie de masse
Dotriacontane	Fluka	—	Spectrométrie de masse
Hexatriacontane	Fluka	— -	Spectrométrie de masse

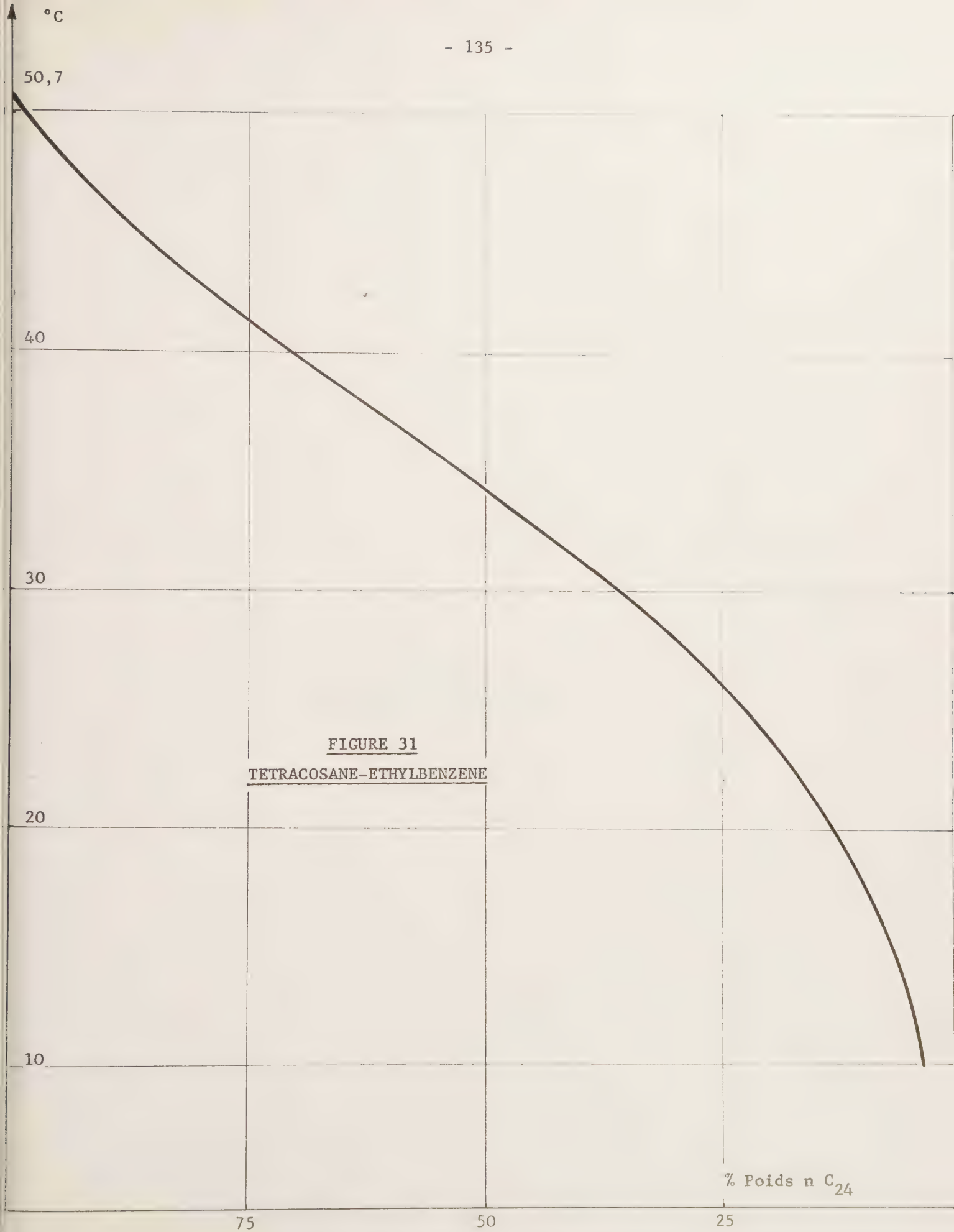
II. - DIAGRAMMES BINAIRES

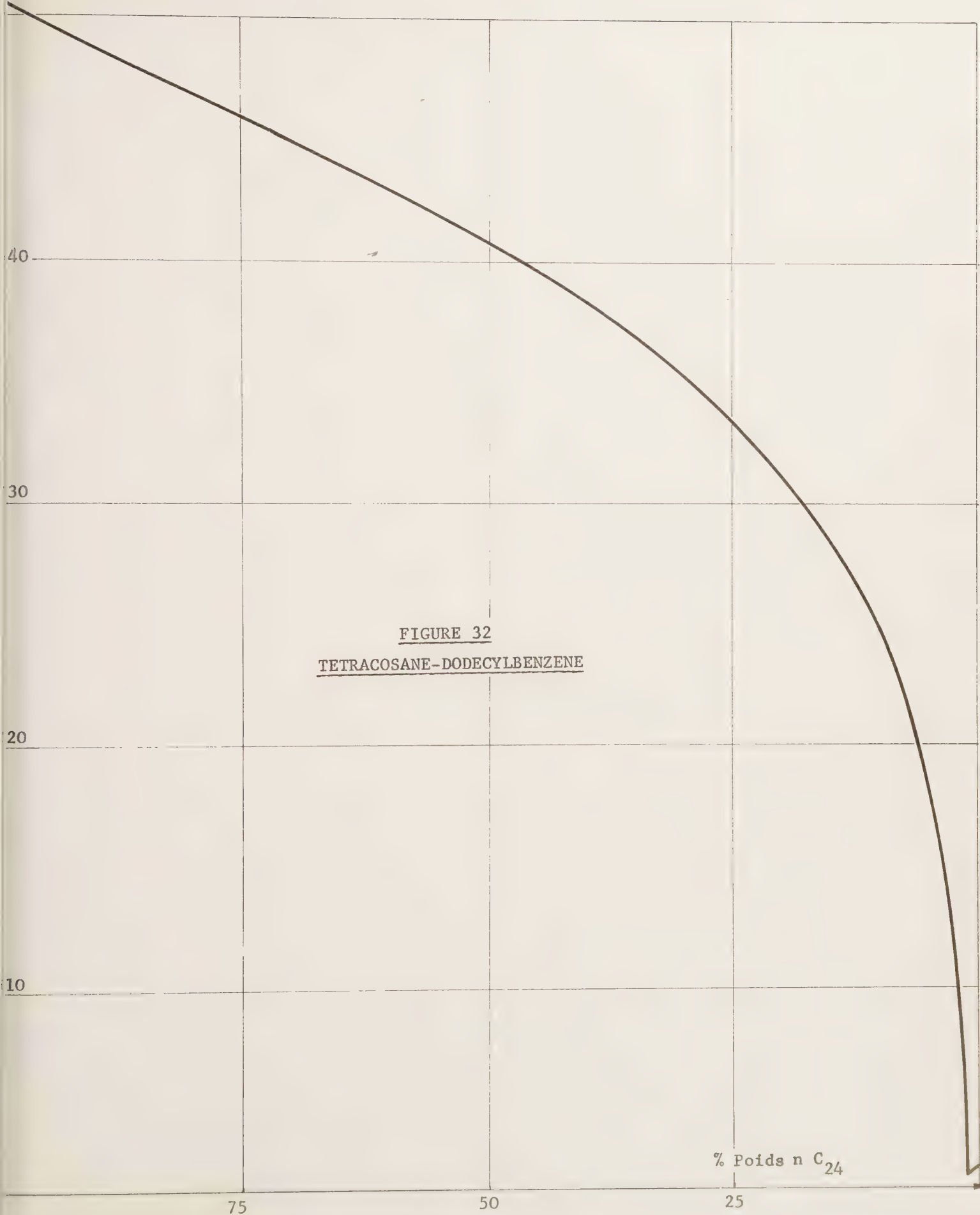
Les Figures 29 à 41 représentent les courbes de cristallisation de quatre paraffines lourdes dans divers solvants aromatiques. Sur la Figure 33 nous comparons la courbe d'équilibre liquide-solide du tétracosane dans le dodécylbenzène d'une part et dans une coupe pétrolière complexe d'autre part (masse moléculaire moyenne 235). Les masses moléculaires des hydrocarbures constituant les huiles sont sensiblement plus fortes ; cependant, nous avons choisi de représenter la phase huile déparaffinée par le n-dodécylbenzène afin d'éviter des cristallisations parasites. En effet, les homologues supérieurs ont un point de fusion élevé comparé à celui d'une huile déparaffinée qui par le fait du mélange ne cristallise qu'à basse température.

Les points eutectiques de deux solutions ont été mesurés (Figures 21 et 35) ; dans le cas du dotriacontane et de l'hexatriacontane, les concentrations









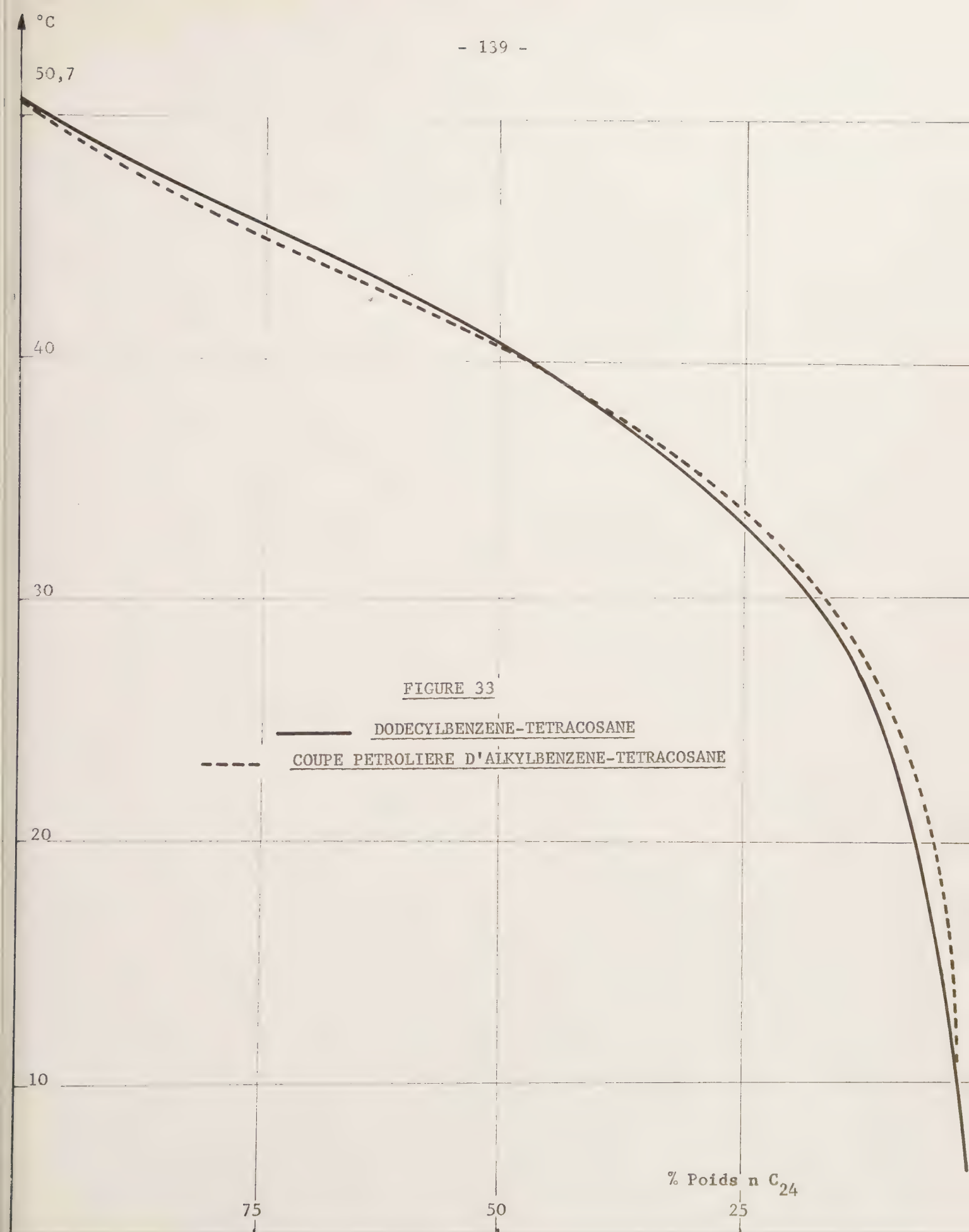


FIGURE 33

— DODECYLBENZENE-TETRACOSANE

- - - COUPE PETROLIERE D'ALKYLBENZENE-TETRACOSANE



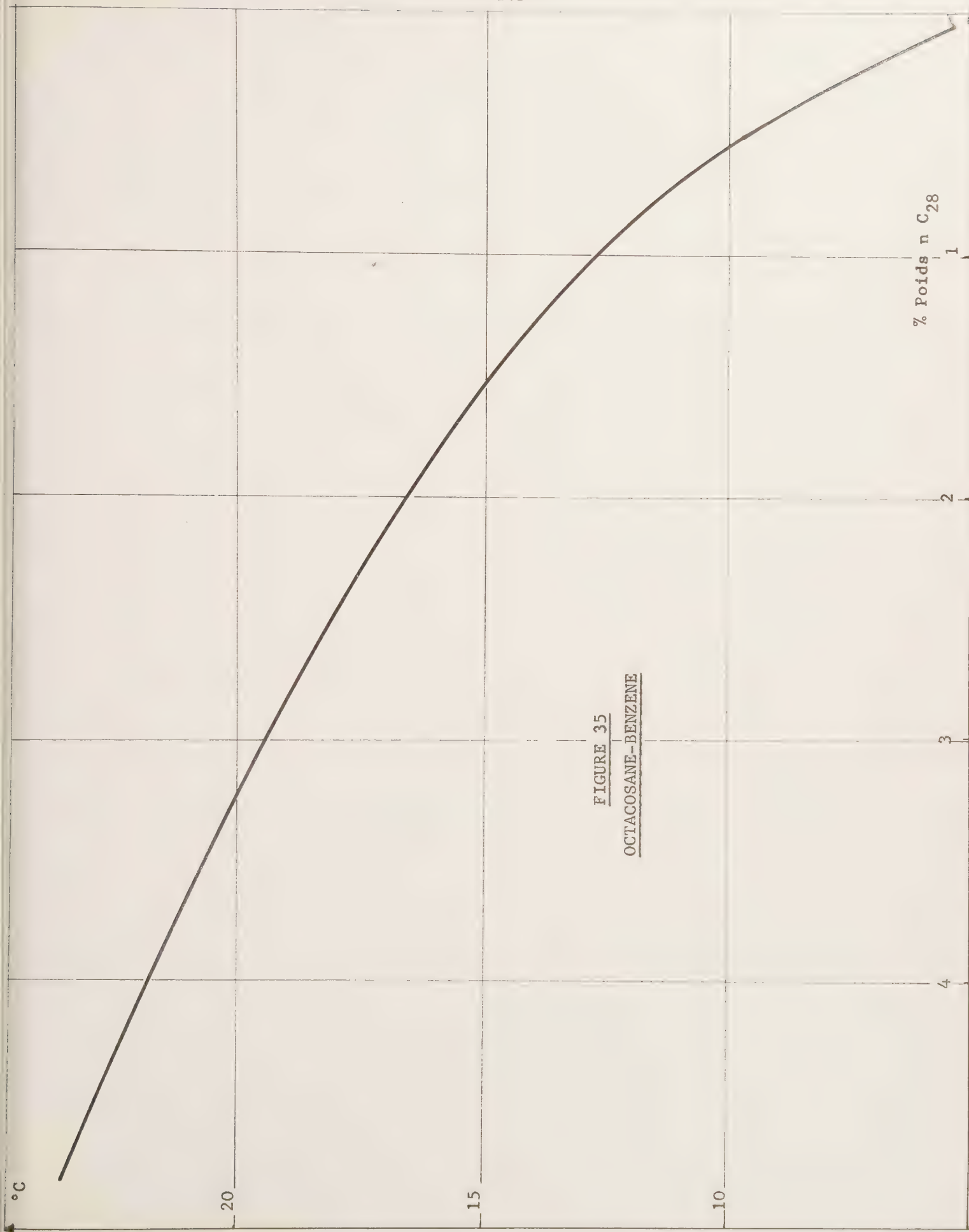


FIGURE 35
OCTACOSANE-BENZENE

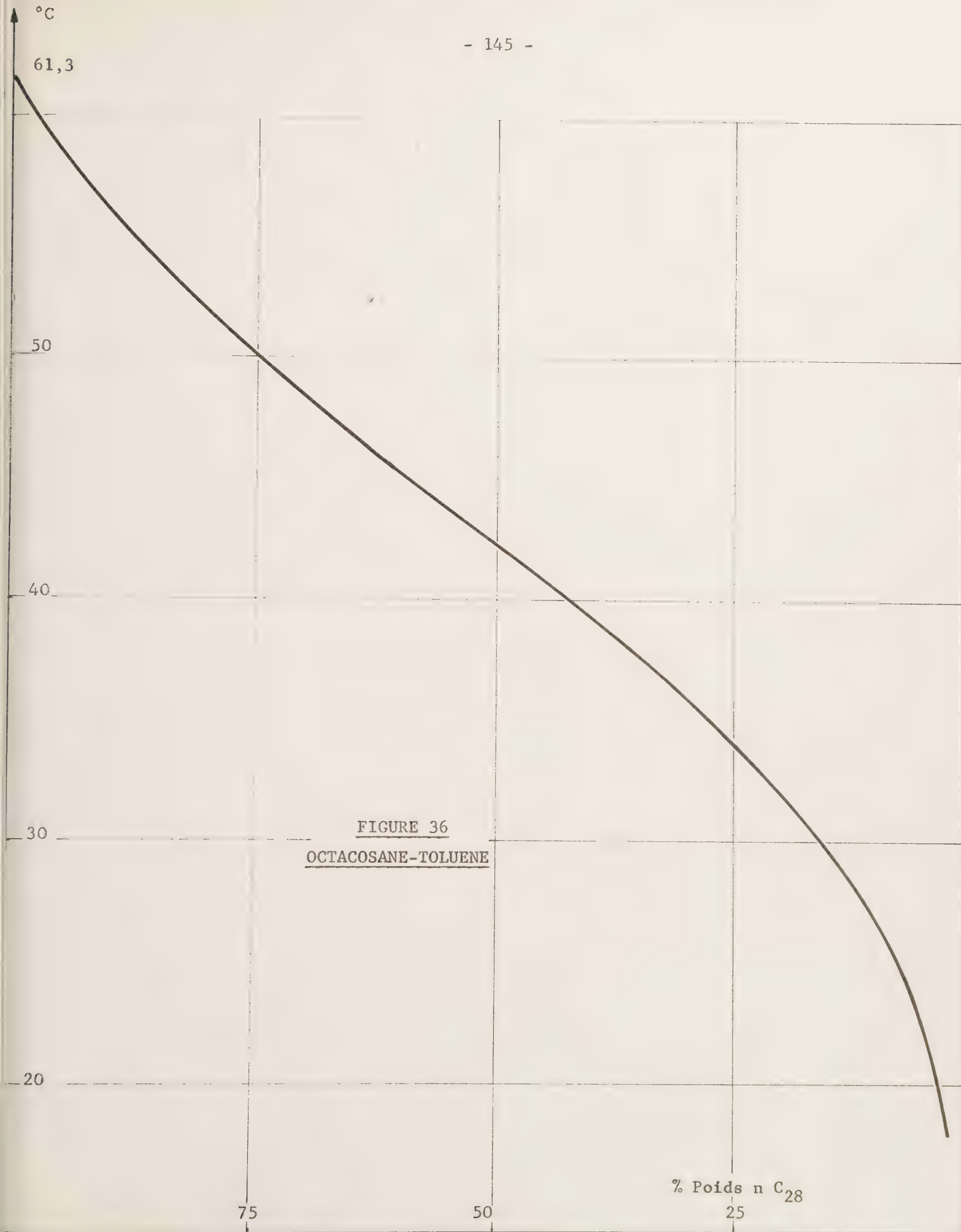




FIGURE 37
OCTACOSANE-TOLUENE

% Polids n C₂₈

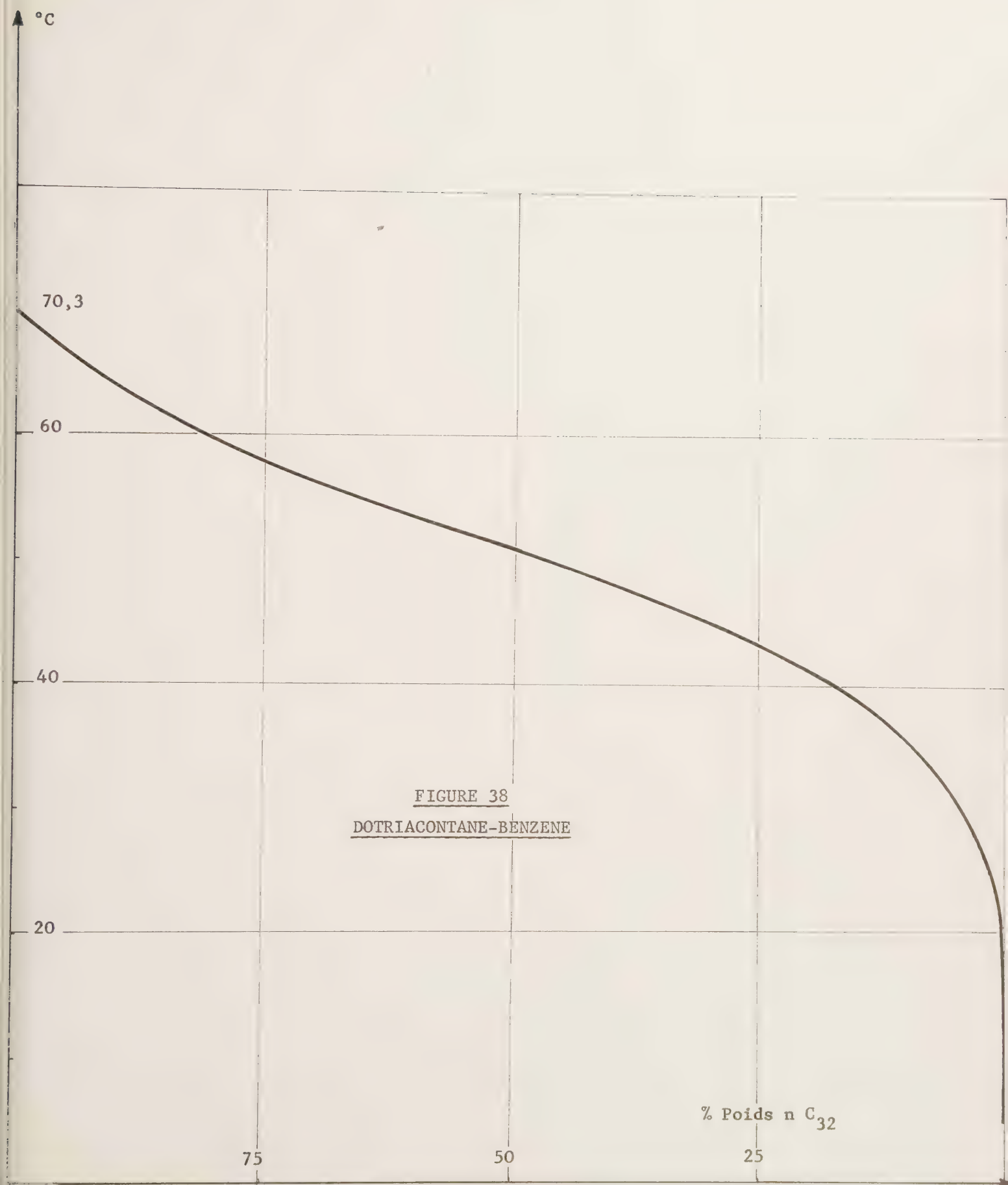


FIGURE 39
DOTRIACONTANE-BENZENE



% Poids n C₃₂

°C

- 153 -

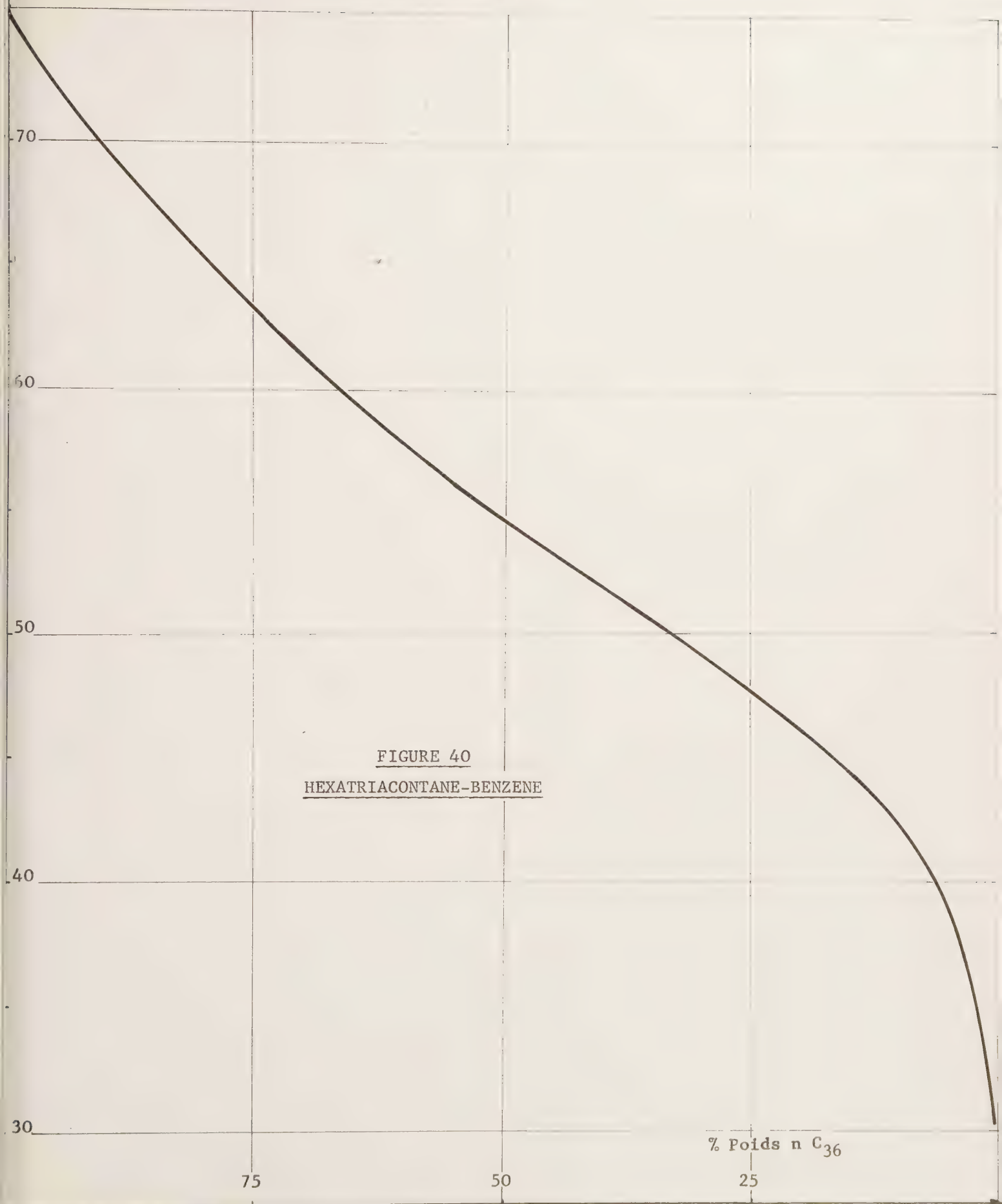


FIGURE 40
HEXATRIACONTANE-BENZENE

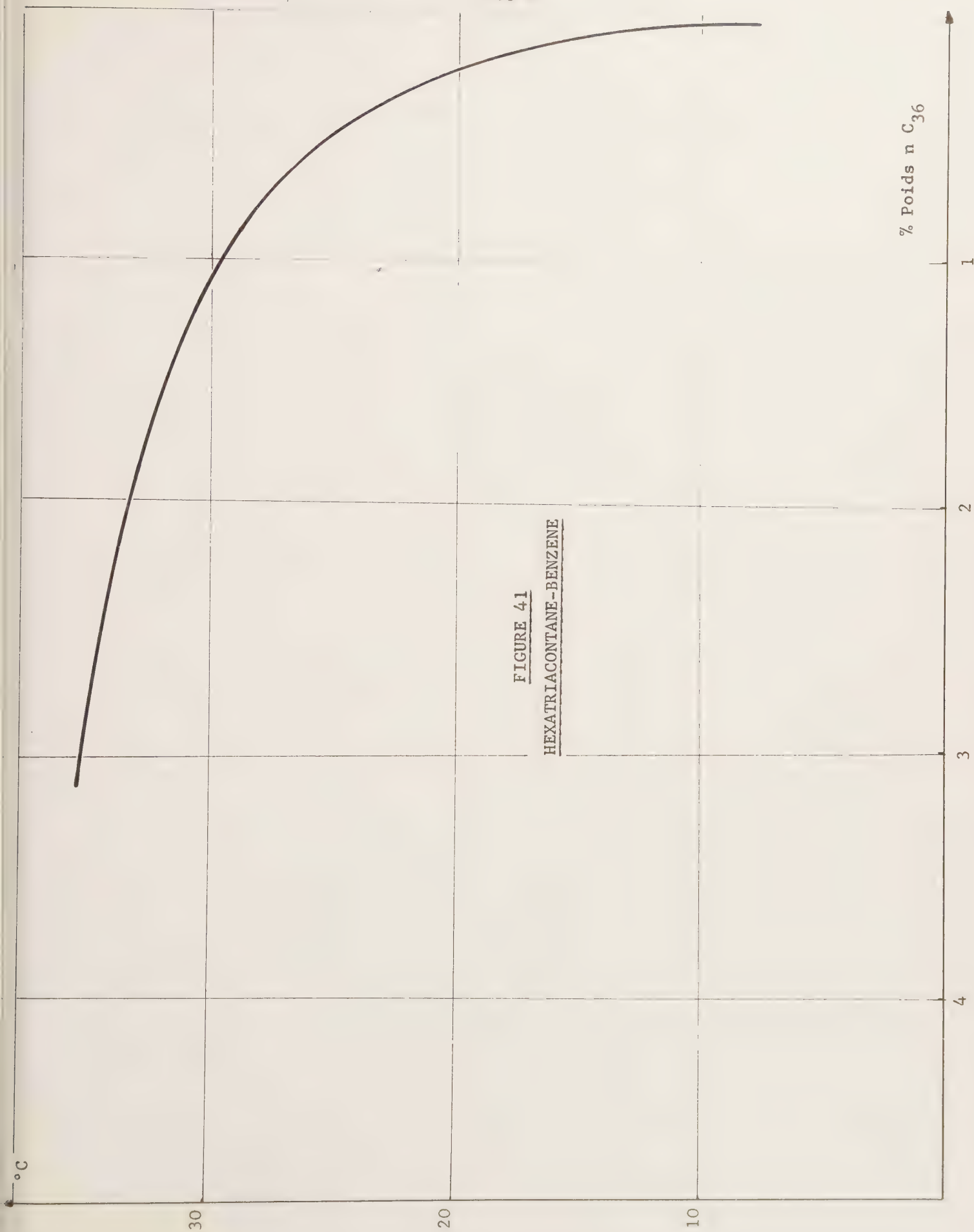


FIGURE 41
HEXATRIACONTANE-BENZENE

correspondant à l'eutectique sont si faibles que nous n'avons pu l'observer de manière précise.

III. - SYSTEMES A PLUS DE DEUX CONSTITUANTS

1. - Systèmes ternaires

Dans l'opération industrielle du déparaffinage, le composé aromatique, solvant de l'huile, a pour rôle de diminuer la viscosité du milieu afin d'en faciliter la filtration et d'accélérer les cinétiques de transfert. Il résulte de cette dilution que les paraffines présentes dans le mélange se séparent de la solution à une température très inférieure à celle correspondant à leur cristallisation dans l'huile pure. Pour remédier à ceci, on a l'habitude d'ajouter un troisième composant désigné généralement sous le nom d'antisolvant, dont le but est de diminuer la solubilité des paraffines dans le nouveau système.

Si nous convenons de représenter une huile par une solution de tétracosane dans le dodécylbenzène, nous pouvons étudier les courbes de cristallisation commençante de la paraffine lorsque le solvant ou l'antisolvant est ajouté. Ainsi en reprenant un point d'abscisse x du diagramme (32), qui symbolise une huile de teneur x en paraffine, nous mesurons l'évolution de la température d'équilibre solution-solide (Figure 42) en fonction de la quantité de troisième composant. Pour un mélange solvant-antisolvant donné, la température de cristallisation évolue suivant les courbes intermédiaires représentées sur la Figure 42. Nous constatons, pour le système acétone-toluène, que les courbes représentatives du mélange partagent approximativement la portion de plan comprise entre les courbes acétone 100 % et toluène 100 % dans le rapport des fractions pondérales. Pour une viscosité opérationnelle donnée, un des critères du choix du couple solvant-antisolvant sera la température de cristallisation commençante du mélange quaternaire.

Pour comparer différents antisolvants, nous avons mesuré les diagrammes ternaires mettant en jeu le toluène et le tétracosane associés selon le cas à l'acétone, la méthylisobutylcétone et le diméthylsulfoxyde (Figures 43 à 45). Les meilleurs rendements seraient obtenus en utilisant ce dernier ; cependant l'apparition d'une seconde phase liquide en limite l'application.

2. - Trace du diagramme quaternaire isotherme

C'est en utilisant une représentation quaternaire que l'on peut mesurer le rendement en cristaux d'une huile à teneur en paraffine donnée, en fonction de la composition du mélange solvant-antisolvant et de la température. Nous avons étudié l'isotherme de cristallisation 21,5 °C, ainsi que l'évolution avec la température de la nappe de cristallisation commençante d'une solution de tétracosane dans le dodécylbenzène. Avec le toluène, l'acétone a été choisie comme antisolvant. Son emploi est en effet courant dans l'industrie et, de plus, n'entraîne aucun phénomène de démixtion dans les zones étudiées.

La représentation spatiale d'un tel diagramme a été décrite de manière qualitative précédemment (Chapitre I). Les faces de l'isotherme sont représentées sur les Figures 44, 46 et 47, à l'exception du mélange toluène-dodécylbenzène-acétone qui est totalement miscible à la température considérée.

Les faces du tétraèdre étant constituées, nous avons situé la nappe de cristallisation isotherme en la coupant par des plans issus de la ligne toluène-acétone et passant par le point représentatif d'une huile (mélange n C₂₄-dodécylbenzène) de teneur W en paraffine. La Figure 48 représente les lignes d'intersection pour différentes richesses en tétracosane. De la même manière, la Figure 49 indique les lignes isothermes de cristallisation commençante d'une huile type W₀ (n C₂₄ 5,76 % poids - D.D.B. 94,24 % poids) pour différentes compositions en toluène et acétone. Ces courbes permettent de matérialiser la nappe

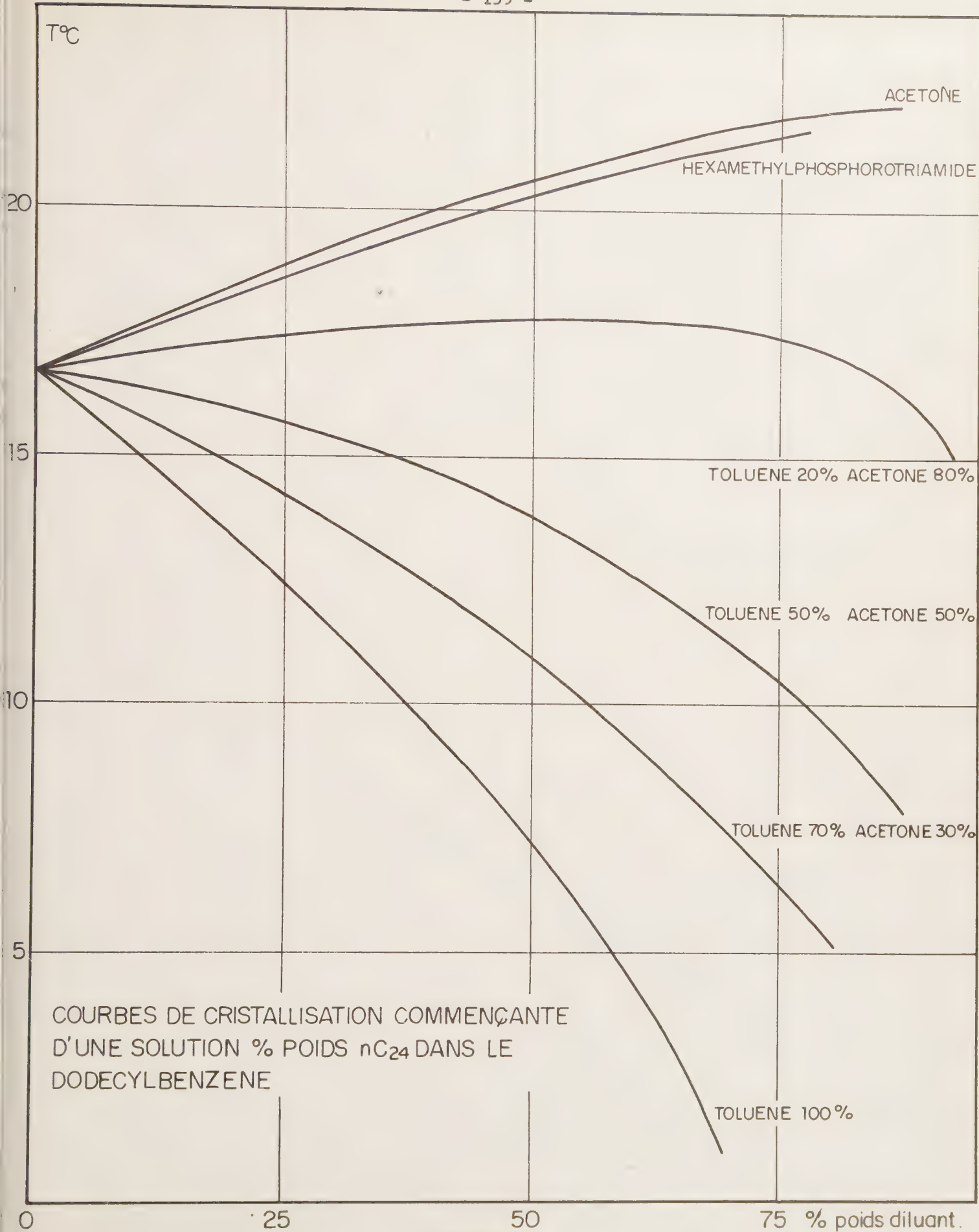


FIGURE 42

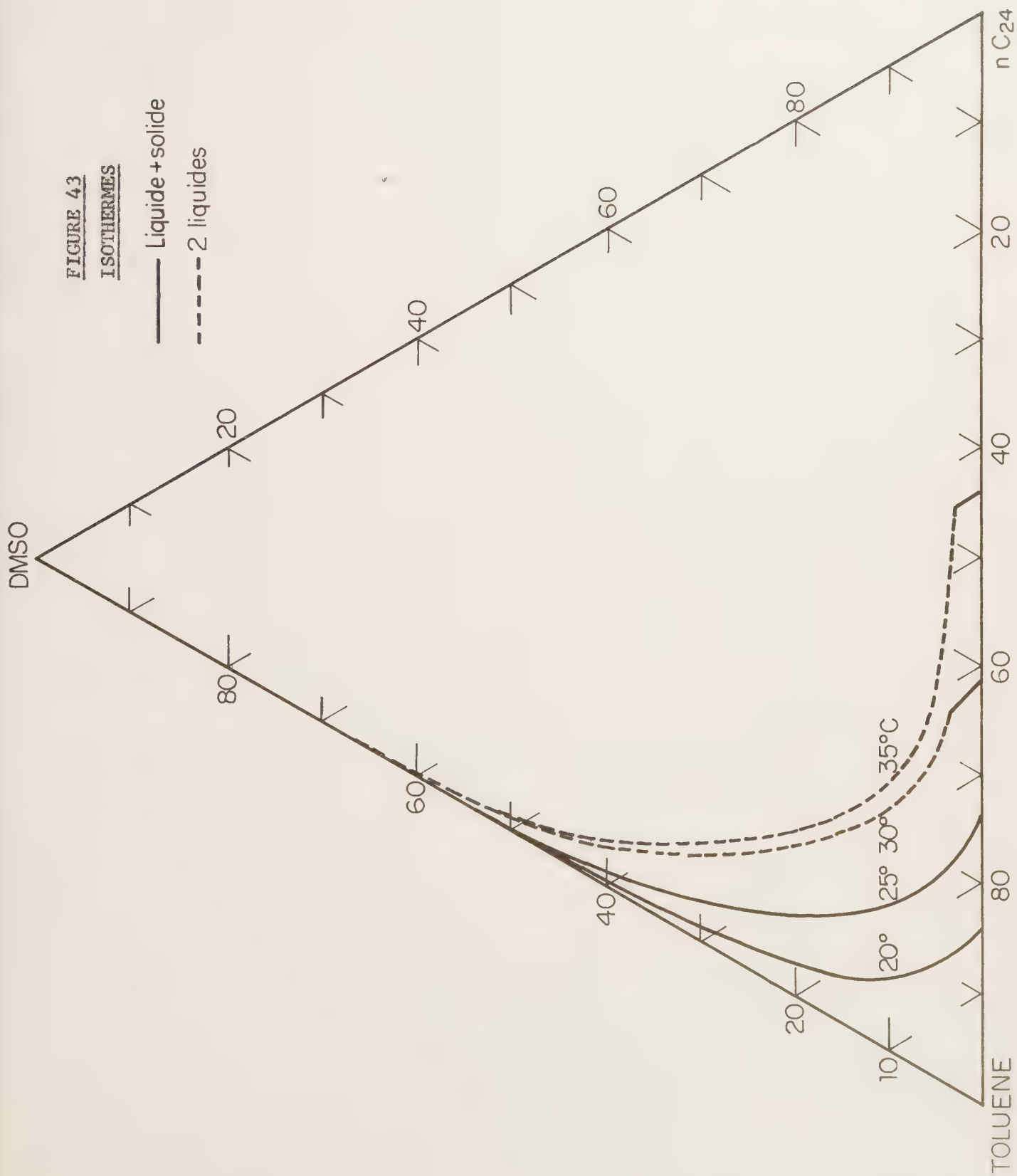


FIGURE 44
ISOTHERMES DE CRISTALLISATION

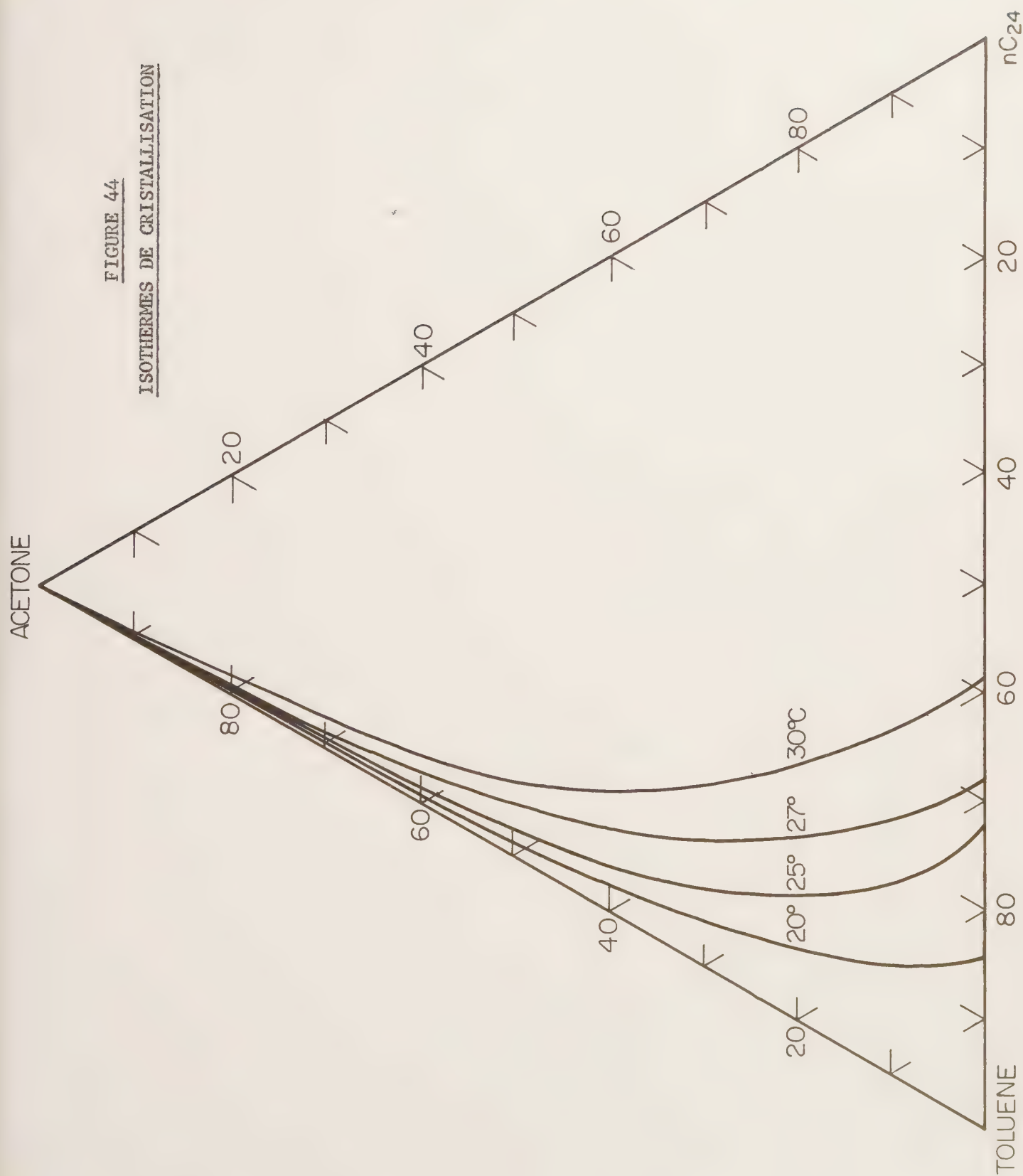


FIGURE 45
ISOTHERMES DE CRISTALLISATION

METHYL ISOBUTYL CETONE

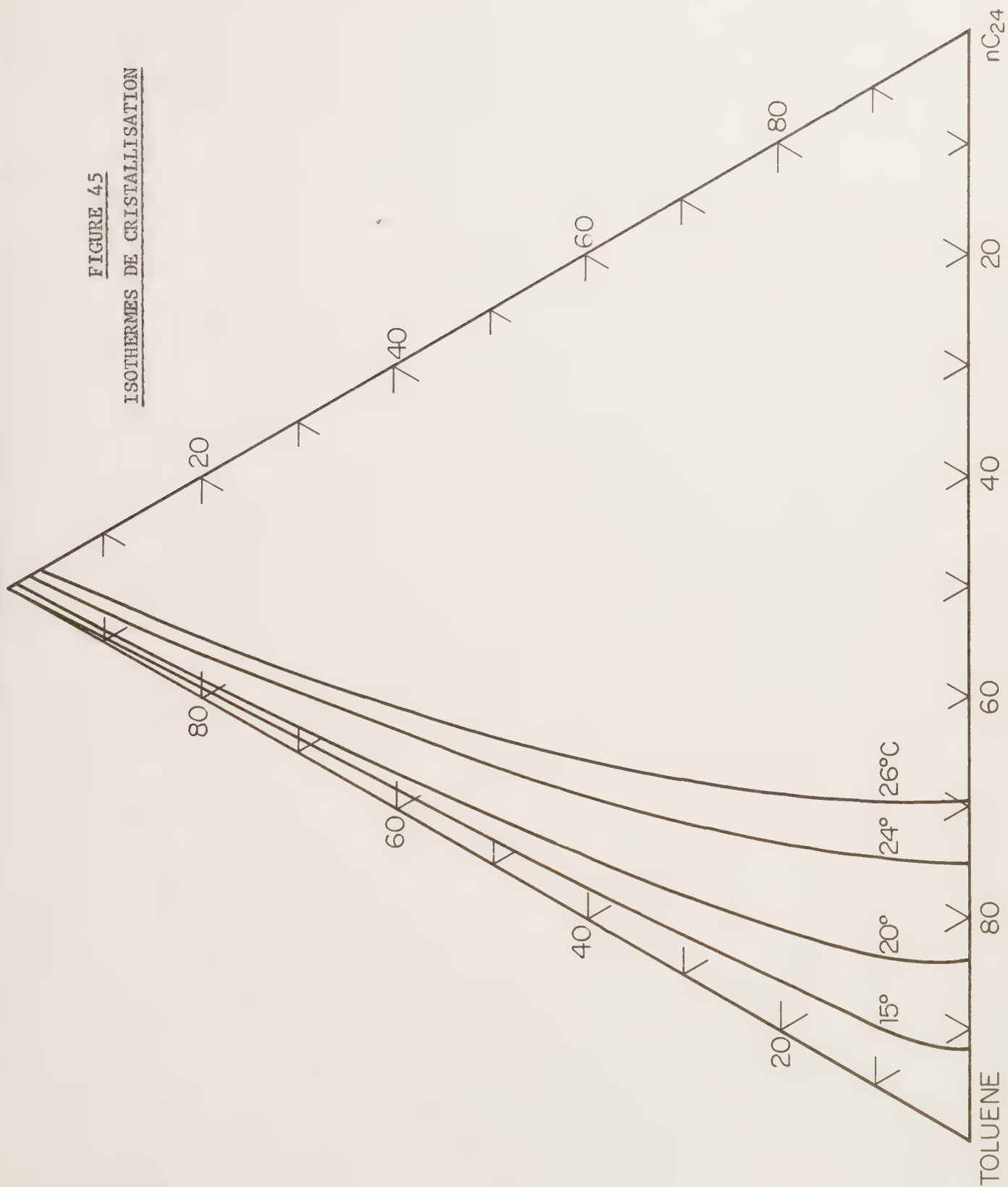


FIGURE 46
ISOTHERME DE CRISTALLISATION, 21,5 °C

TOLUENE

20

80

40

40

60

40

80

20

TETRACOSANE

20

40

60

80

DODECYLBENZENE

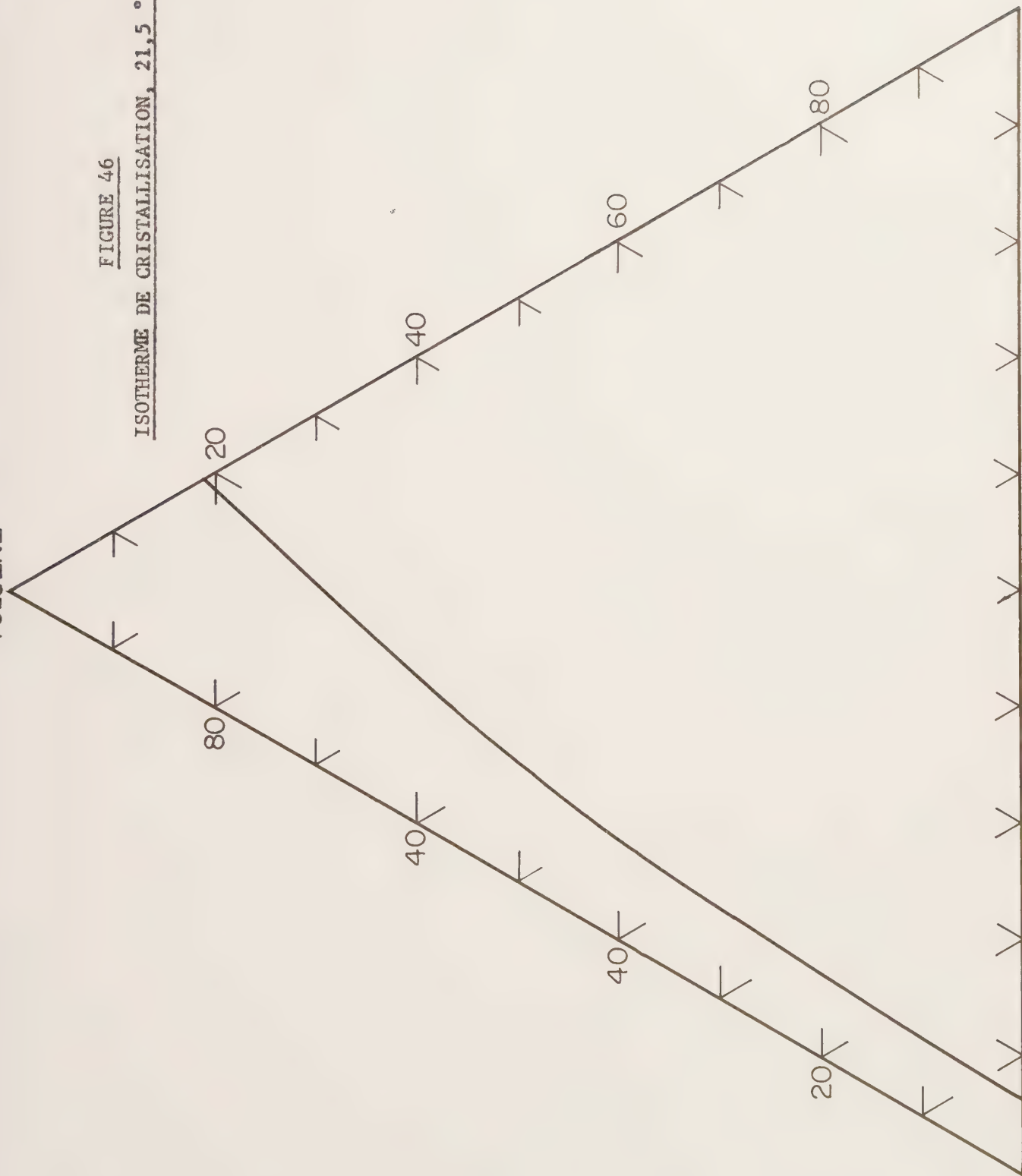
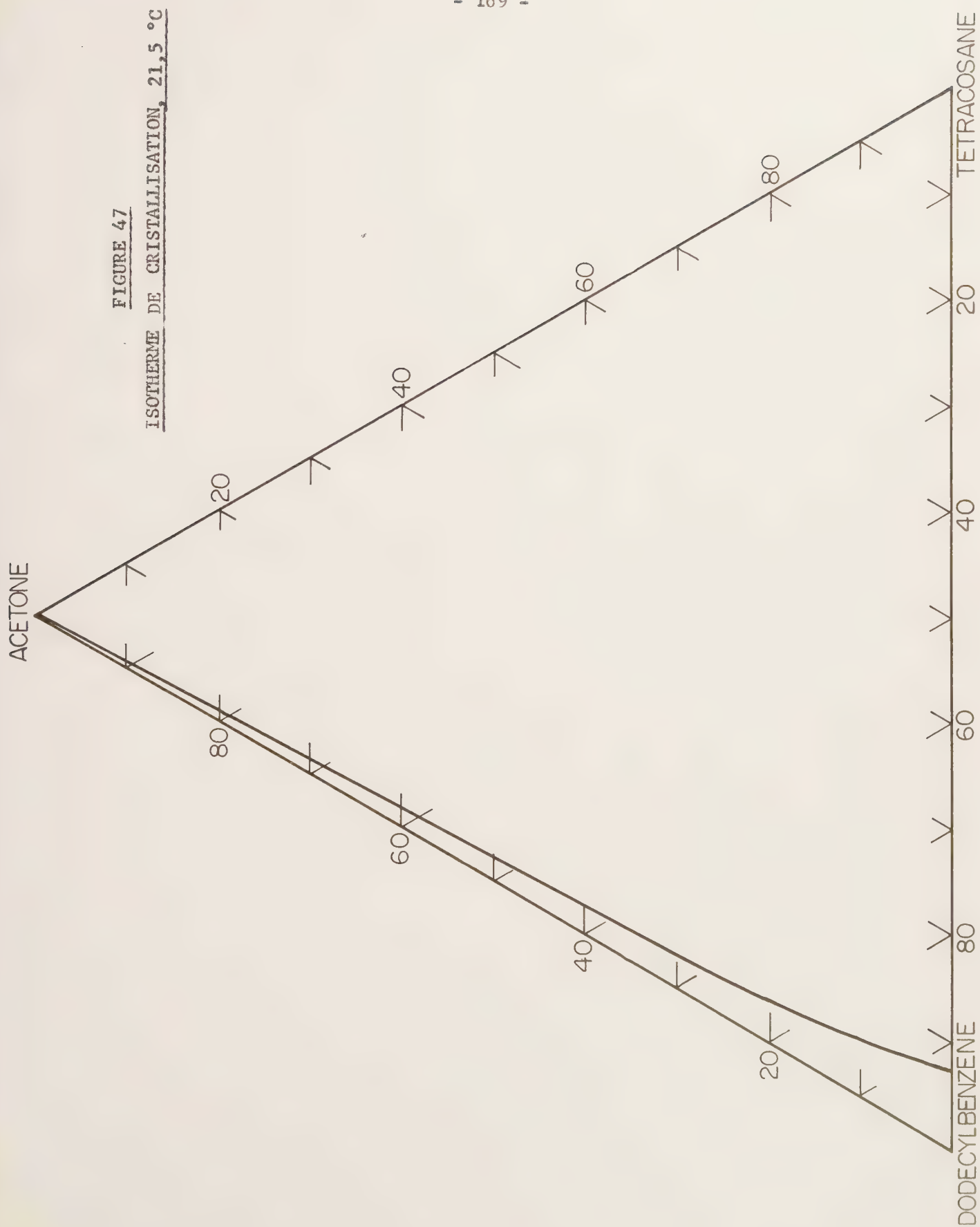


FIGURE 47

ISOTHERME DE CRISTALLISATION, 21,5 °C



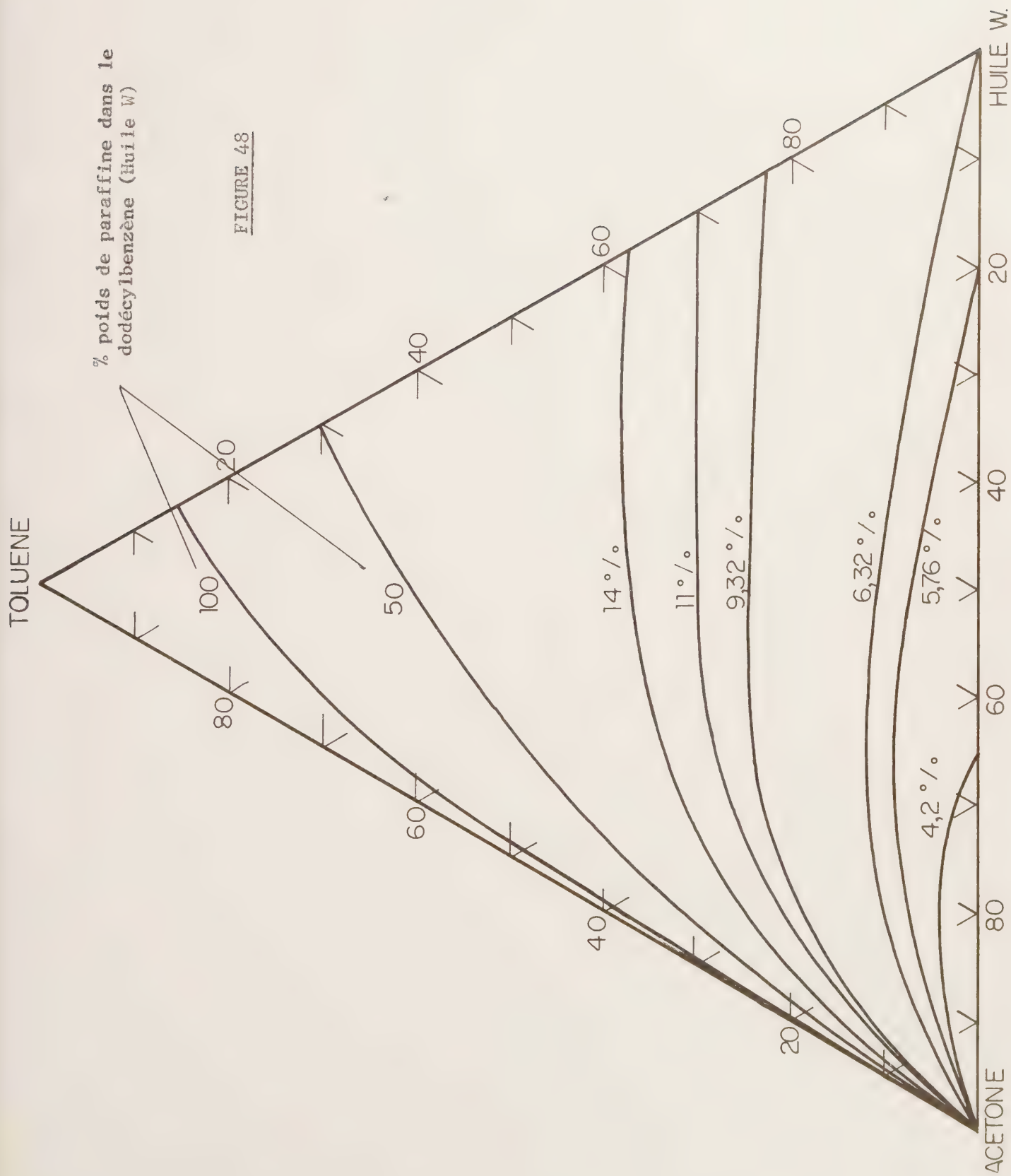
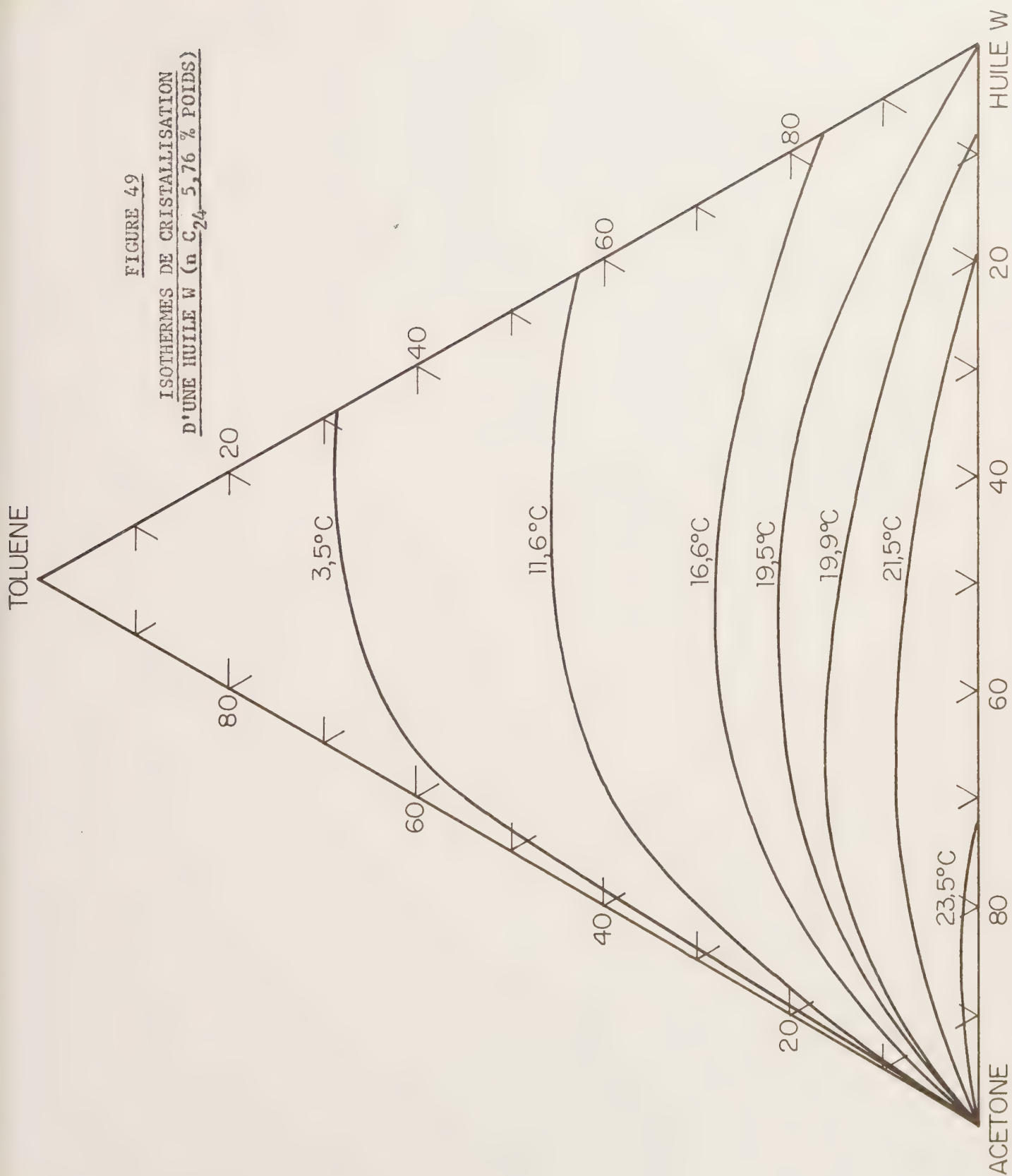


FIGURE 49
ISOTHERMES DE CRISTALLISATION
D'UNE HUILE W (n C₂₄ 5,76 % POIDS)



de cristallisation commençante de l'huile W_0 que nous avons représentée sur la Figure 51. Celle-ci n'est qu'une généralisation de la représentation de la Figure 42 ; chaque ligne détermine l'intersection de la nappe de cristallisation commençante et du plan passant par l'axe W_0 et une droite du plan AT définissant un mélange solvant-antisolvant. En d'autres termes, si nous considérons une huile W trop riche en paraffine et dont la teneur doit être ramenée à W_0 , les contraintes de température, du taux de mélange solvant-antisolvant et de sa composition sont données par la nappe de cristallisation commençante W_0 . Il faut alors tenir compte des contraintes concernant la viscosité du milieu pour déterminer les conditions de l'opération.

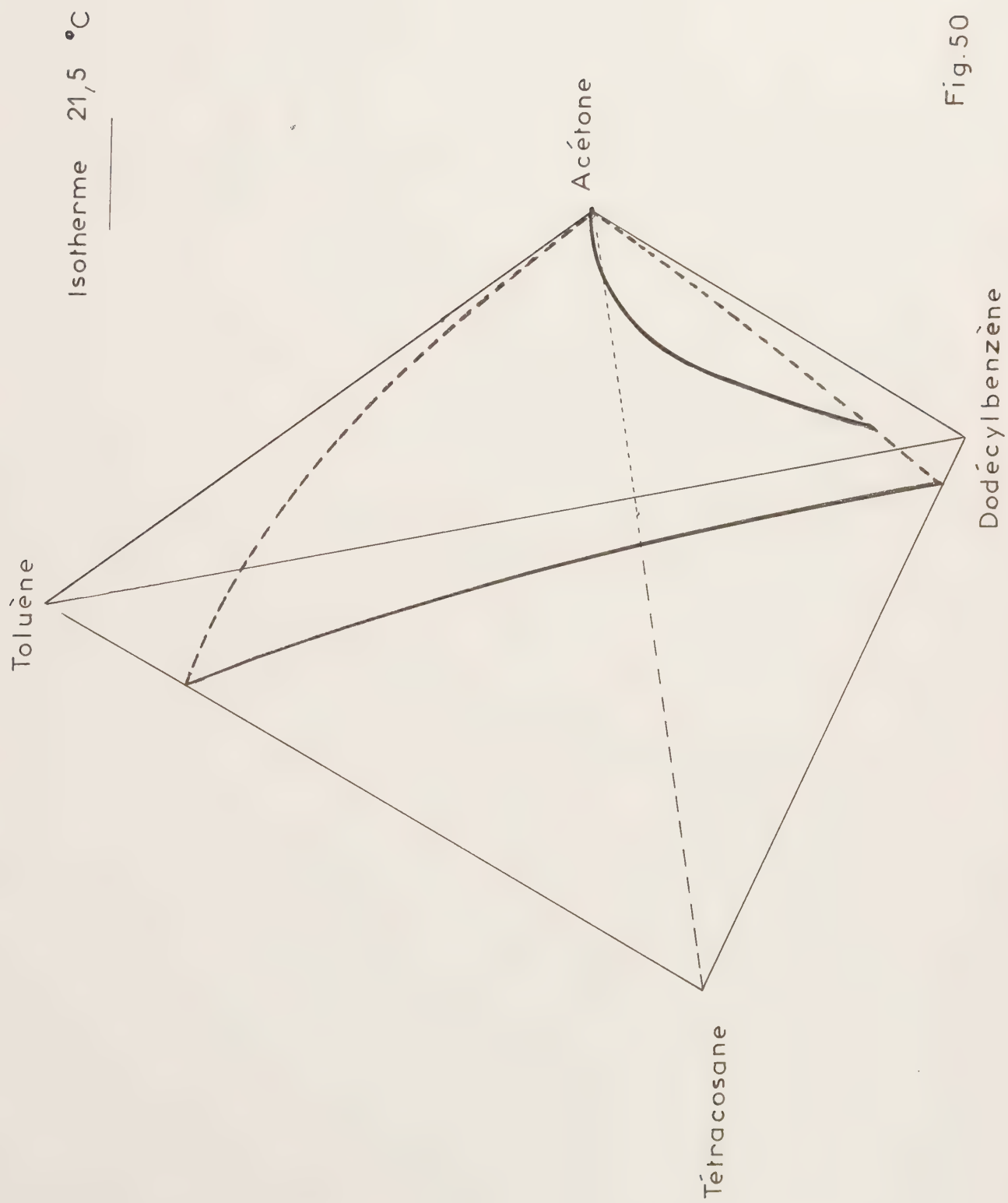


Fig. 50

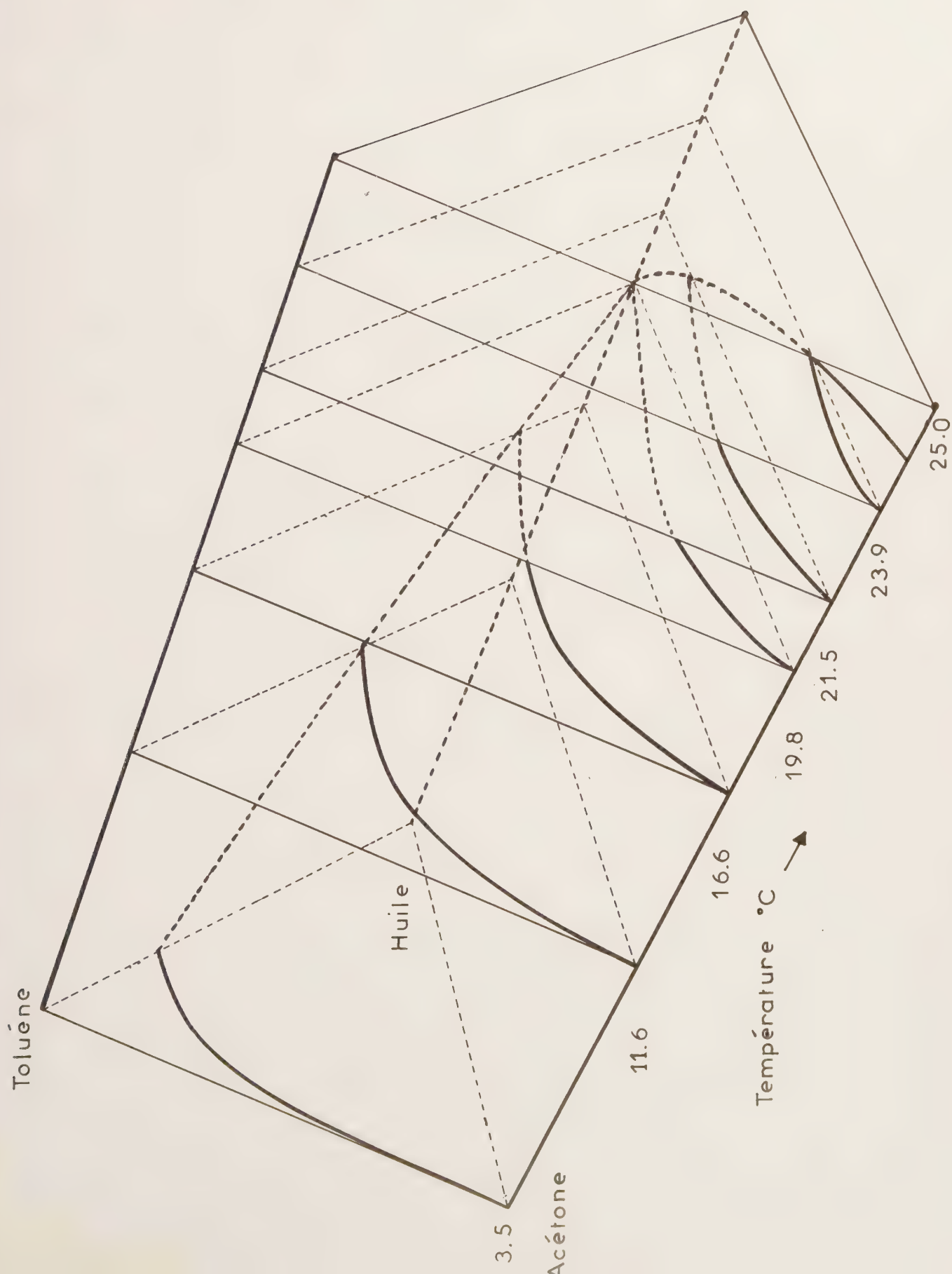


Fig 51

C H A P I T R E V

INTERPRETATION ET REPRESENTATION DES EQUILIBRES DE CRISTALLISATION

DES PARAFFINES LOURDES EN SOLUTION

I. - INFLUENCE DES TRANSITIONS EN PHASE SOLIDE SUR LES EQUILIBRES SOLIDE

LIQUIDE BINAIRES

Dans tous les systèmes que nous avons étudiés, les cristaux qui se séparent de la solution sont formés par un corps pur, le plus souvent la paraffine. Nous écrivons l'égalité des potentiels chimiques du constituant qui cristallise dans chaque phase liquide et solide (de forme cristalline α) en tenant compte de l'équation (5,1) :

$$\mu_L + RT \ln a = \mu_{S\alpha}$$

où μ_L est le potentiel chimique du liquide pur surfondu.

Soit encore :

$$\ln a = \frac{\mu_{S\alpha} - \mu_L}{RT} = \frac{\Delta G_{F\alpha}}{RT}$$

L'application de l'équation de Gibbs Helmholtz (1,10) donne immédiatement :

$$\frac{d \ln a}{d T} = - \frac{\Delta H_{F\alpha}}{RT^2} \quad (5,1)$$

La courbe de coexistence de la solution et des cristaux est donnée par :

$$\ln a = \int_{T_{\alpha}}^T - \frac{\Delta H_{F\alpha}}{RT^2} \delta T \quad (5,2)$$

où T_{α} est la température de fusion du corps qui cristallise dans sa forme stable α , $\Delta H_{F\alpha}$ sa variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide à la température T et a son activité dans la solution.

Si ν transitions sont possibles dans la phase solide à des températures T_{β} , ..., T_{λ} , ..., T_{ν} , la courbe de coexistence cristaux-solution donnée par (5,2) devient pour une température où la forme μ est stable :

$$\ln a = \int_{T_{\alpha}}^{T_{\beta}} - \frac{\Delta H_{F\alpha}}{RT^2} \delta T + \sum_{\lambda=\beta}^{(\mu-1)} \int_{T_{\lambda}}^{T_{\lambda+1}} - \frac{\Delta H_{F\lambda}}{RT^2} \delta T + \int_{T_{\mu}}^T - \frac{\Delta H_{F\mu}}{RT^2} \delta T \quad (5,3)$$

où ΔH_F est la variation d'enthalpie molaire lors de la transformation solide-liquide pour l'espèce λ stable aux températures comprises entre T_{λ} et $T_{(\lambda+1)}$.

Le calcul de l'activité dans la phase liquide du constituant qui cristallise nécessite la connaissance de l'expression de $\Delta H_{F\alpha}$ ou plus généralement de $\Delta H_{F\lambda}$ en fonction de la température. L'application du théorème de Kirshhoff donne ici :

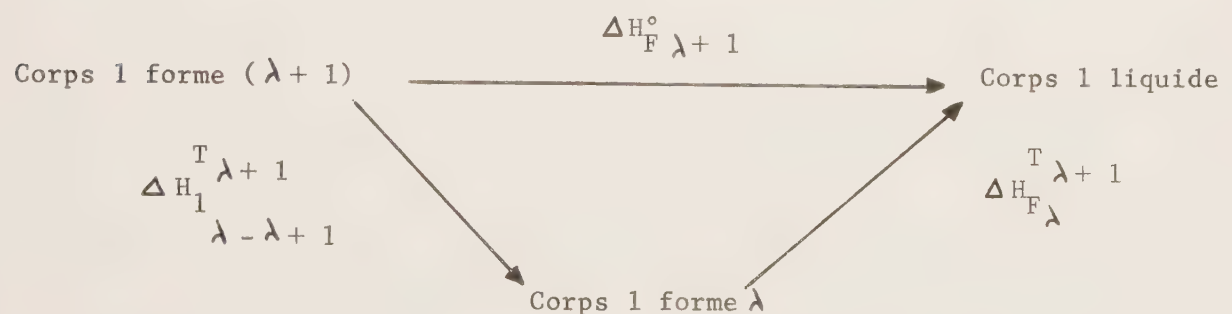
$$\Delta H_{F\lambda} = \Delta H_{F\lambda}^{\circ} + \int_{T_{\lambda}}^T (C_{P\lambda}^S - C_P^L) dT \quad (5,4)$$

où C_P^L désigne la chaleur spécifique molaire à pression constante dans la solution, du constituant qui cristallise et $C_{P\lambda}^S$ celle du même constituant dans l'état cristallin λ .

Compte tenu de la formule (1,8) et des résultats précédents, le coefficient d'activité à la température T du corps qui cristallise s'écrit :

$$\begin{aligned} \ln \gamma = - \ln x + & \int_{T_\alpha}^{T_\beta} \frac{\left[-\Delta H_{F\alpha}^\circ - \int_{T_\alpha}^{T_\beta} (C_{p\alpha}^s - C_p^l) dT \right]}{RT^2} \delta T \\ & + \sum_{\lambda=\beta}^{\mu-1} \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} \frac{\left[-\Delta H_{F\lambda}^\circ - \int_{T_\lambda}^{T_{\lambda+1}} (C_{p\lambda}^s - C_p^l) dT \right]}{RT^2} \delta T \\ & + \int_{T_\mu}^T \frac{\left[-\Delta H_F^\circ - \int_{T_\mu}^T (C_{p\mu}^s - C_p^l) dT \right]}{RT^2} \delta T \end{aligned} \quad (5,5)$$

où $\Delta H_{F\lambda}^\circ$ représente l'enthalpie de la transformation hypothétique solution-solide λ si la forme λ pouvait rester en équilibre avec le liquide pur à la température T_λ . Cette quantité se calcule simplement. En effet, le schéma suivant représente deux évolutions possibles pour passer d'un même état initial à un même état final, à la température $T_{\lambda+1}$.



$$\Delta H_1^{T_{\lambda+1}}_{\lambda-\lambda+1}$$

Enthalpie transition solide-solide à la température $T_{\lambda+1}$

$$\Delta H_{F\lambda}^{T_{\lambda+1}}$$

Enthalpie de fusion à la température $T_{\lambda+1}$ du corps 1 sous sa forme λ (calculée par (5,4))

Il est clair que :

$$\Delta H_{F \lambda + 1}^{\circ} = \Delta H_{1 \lambda - \lambda + 1}^T \lambda + 1 + \Delta H_{F \lambda}^T \lambda + 1 \quad (5,6)$$

II. - CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DES PARAFFINES EN SOLUTION DANS LES

COMPOSES AROMATIQUES

Les différentes études faites sur les paraffines à l'état solide (3, 5, 29, 43, 44) montrent que celles-ci présentent généralement un ou plusieurs points de transition solide quelques degrés au dessous du point de fusion normal. Broadhurst (5) a mesuré les températures de fusion et de transition ainsi que les enthalpies qui s'y rattachent pour une série de paraffines normales. Le Tableau IV donne quelques résultats concernant les alcanes linéaires.

Récemment, des résultats très intéressants ont été publiés par Atkinson et Richardson (3). Ceux-ci ont en effet mesuré les chaleurs de cristallisation de liquides surfondus à différentes températures. Pour les diverses espèces cristallines il est possible d'avoir les expressions de $\Delta H_{F\alpha}$ en fonction de la température.

L'intégration de l'équation (5,3) peut alors être menée directement. Le Tableau V résume les résultats qui nous intéressent.

TABEAU IV

Hydrocarbure	Symbole	Température de fusion (°C)	Chaleur de fusion (kcal/mole)	Température de transition (°C)	Chaleur de transition (kcal/mole)
Eicosane	n C ₂₀	36,6	16,70	Pas de transition	-
Docosane	n C ₂₂	44,1	11,70	43,1	6,74
Tétracosane	n C ₂₄	50,7	13,12	48,2	7,48
Hexacosane	n C ₂₆	56,4	14,22	53,4	8,18
Octacosane	n C ₂₈	61,3	15,45	58,1	8,47
Triacontane	n C ₃₀	65,5	16,45	62,1	8,96
Dotriacontane	n C ₃₂	70,3	18,30	65,6	9,65
Tétratriacontane	n C ₃₄	72,8	19,11	69,5 ; 69,1	- ; 11,48
Hexatriacontane	n C ₃₆	76,0	21,23	73,9 ; 72,2	7,3 ; 2,37

* La chaleur de fusion est donnée pour la forme cristalline stable à la température de fusion.

TABLEAU V

Forme cristalline	Hydrocarbure	$\Delta H_{f\lambda}^{\circ}$ (cal/mole)	$A_{1\lambda}$ (cal/°/mole)	$A_{2\lambda}$ (cal/° ² /mole)
α Hexagonal	n C ₂₄	13 120	116,9	0
β Monoclinique	n C ₂₄	20 385	27,105	-0,1358
α Hexagonal	n C ₂₈	15 450	196	
β Monoclinique	n C ₂₈	24 276	29,091	-0,1898
α Hexagonal	n C ₃₆	21 230	-271,66	0
β Orthorhombique	n C ₃₆			
γ Monoclinique	n C ₃₆	32 652	21,116	-0,296

*

avec $\Delta H_{F\lambda} = \Delta H_{F\lambda}^{\circ} + A_{1\lambda} (T - T_{\alpha}) + A_{2\lambda} (T - T_{\lambda})^2$ (5,7)

$\lambda = \alpha, \beta \dots$

En introduisant la variable $\theta = (T - T_{\alpha})$ l'équation (5,3) va s'écrire :

$$\ln a = \int_0^{\theta_{\beta}} \frac{\Delta H_{F\alpha}}{R (\theta + T_{\alpha})^2} d\theta + \sum_{\lambda=\beta}^{\mu-1} \int_{\theta_{\lambda}}^{\theta_{\lambda+1}} \frac{\Delta H_{F\lambda}}{R (\theta + T_{\lambda})^2} d\theta + \int_{\theta_{\mu}}^{\theta} \frac{\Delta H_{F\mu}}{R (\theta - T_{\mu})^2} d\theta$$

(5,8)

* Pour le dotriacontane, les calculs sont menés à l'aide de la formule (5,5) compte tenu des données expérimentales de Parks (31).

où $\theta_{\lambda} = (T_{\lambda} - T_{\alpha})$

L'intégration de l'équation (5,8) compte tenu de (5,7) et (1,8) donne :

$$\begin{aligned}
 R \ln \gamma &= - R \ln x - \Delta H_{F\alpha}^{\circ} \left[\frac{1}{\theta_{\beta} + T_{\alpha}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right] \\
 &- \left[A_{1\alpha} \left(\ln (\theta + T_{\alpha}) + \frac{T_{\alpha}}{(\theta + T_{\alpha})} \right) + A_{2\alpha} \left(\theta - 2 T_{\alpha} \ln (\theta + T_{\alpha}) - \frac{T_{\alpha}^2}{(\theta + T_{\alpha})} \right) \right]_{\theta_{\beta}}^{\theta} \\
 &- \sum_{\lambda=\beta}^{\mu-1} \Delta H_{F\mu}^{\circ} \left[\frac{1}{\theta_{\lambda+1} + T_{\alpha}} - \frac{1}{\theta_{\mu} + T_{\alpha}} \right] \\
 &- \left[A_{1\lambda} \left(\ln (\theta + T_{\alpha}) + \frac{T_{\alpha}}{\theta + T_{\alpha}} \right) + A_{2\lambda} \left(\theta - 2 T_{\alpha} \ln (\theta + T_{\alpha}) - \frac{T_{\alpha}^2}{(\theta + T_{\alpha})} \right) \right]_{\theta_{\lambda}}^{\theta_{\lambda+1}} \\
 &- \Delta H_{F\mu}^{\circ} \left[\frac{1}{\theta + T_{\alpha}} - \frac{1}{\theta_{\mu} + T_{\alpha}} \right] \\
 &- \left[A_{1\mu} \left(\ln (\theta + T_{\alpha}) + \frac{T_{\alpha}}{\theta + T_{\alpha}} \right) + A_{2\mu} \left(\theta - 2 T_{\alpha} \ln (\theta + T_{\alpha}) - \frac{T_{\alpha}^2}{(\theta + T_{\alpha})} \right) \right]_{\theta_{\mu}}^{\theta}
 \end{aligned} \tag{5,9}$$

La formule (5,3) qui est applicable dans le cas des systèmes à eutectiques nécessite de connaître parfaitement la phase solide. Il se trouve que Broadhurst (5) ne signale qu'une seule transition solide pour les hydrocarbures $n C_{24} - n C_{28}$ et $n C_{32}$, l'hexatriacontane en présentant deux près de son point de fusion normal.

Différents auteurs cependant (29) et (47) ont observé d'autres formes

solides stables que celles notées par Broadhurst (5). La forme des coefficients d'activité que nous calculons est un test de l'hypothèse de la présence de transition.

III. - MISE EN EVIDENCE D'UNE TRANSITION SOLIDE PAR LA FORME DU COEFFICIENT D'ACTIVITE

Si l'enthalpie de fusion de la forme stable à la température de cristallisation est trop faible, le coefficient d'activité calculé est trop grand.

Ceci se traduit par la présence d'un minimum sur la courbe représentative du coefficient d'activité en fonction de la concentration lorsque deux formes solides peuvent cristalliser. Dans le cas du système tétracosane-benzène, les Figures 52, 53 et 54 montrent les formes obtenues lorsque aucune transition n'est prise en considération, lorsque le calcul est mené en tenant compte d'une transition ou de deux transitions.

Les études thermodynamiques effectuées sur des systèmes mettant en jeu des paraffines plus légères en solution dans les hydrocarbures aromatiques n'ont jamais mis en évidence un minimum tel que celui des Figures 52 et 53. De plus, il est possible à l'aide de notre théorie, de représenter d'une manière correcte les coefficients d'activité de tels systèmes. En nous appuyant sur l'accord entre les points expérimentaux et les valeurs calculées dans la zone où la forme solide est connue, nous pouvons obtenir une extrapolation satisfaisante de la courbe du coefficient d'activité γ aux températures où la phase solide est mal connue. Nous avons dans ce but, mis au point un programme de calcul utilisant la méthode des moindres carrés. Celui-ci fournit la température de transition et l'enthalpie de fusion de la forme solide hypothétique γ . Il est à remarquer que ce même calcul restitue parfaitement la première transition solide dans le cas où nous en ferions abstraction. Les résultats des calculs sont indiqués sur le Tableau VI, pour les paraffines étudiées, dissoutes dans différents solvants.

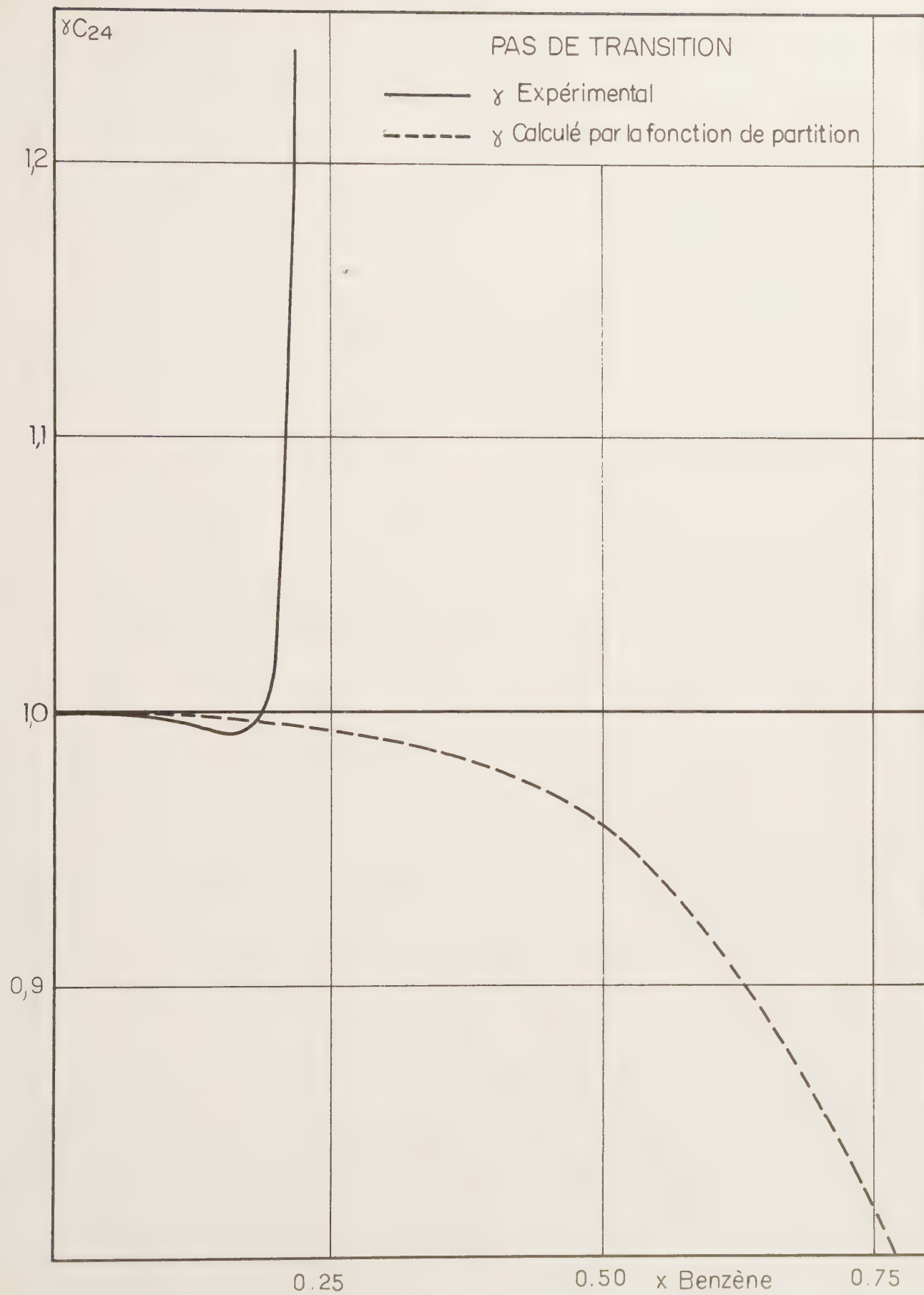


FIGURE 52

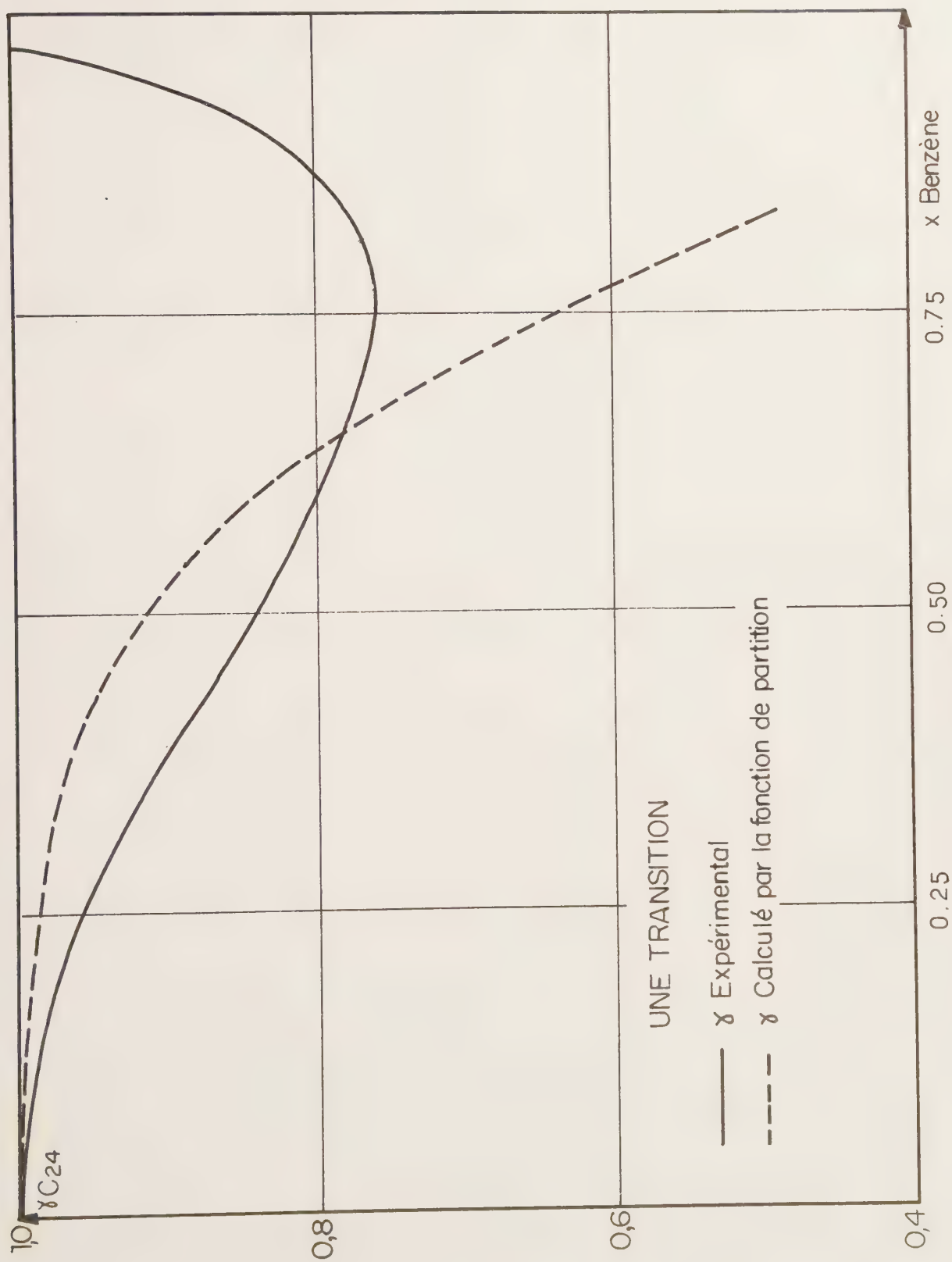


FIGURE 53

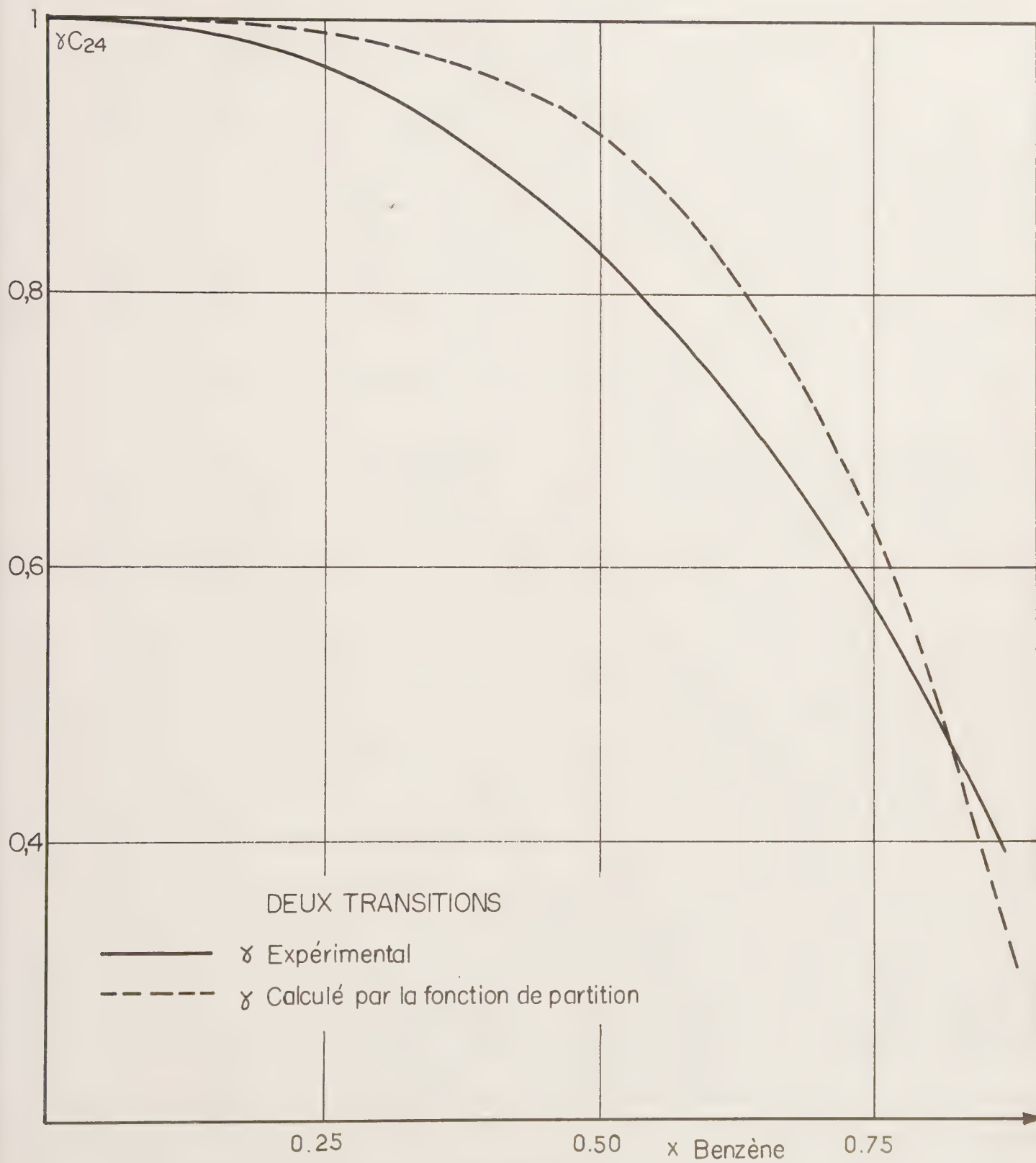


FIGURE 54

Il est à noter que l'hexatriacontane ($n\text{ C}_{36}$) présente comme nous l'avons vu deux transitions connues en phase solide. En tenant compte de ce fait, le calcul du coefficient d'activité ne permet pas de déceler un minimum analogue à celui de la Figure 53. Cependant, les valeurs trouvées pour les coefficients d'activité sont bien supérieures à celles fournies par la théorie. Cette anomalie nous a amené à étudier comme pour les autres paraffines, la possibilité d'existence d'une nouvelle phase solide dont nous donnons les paramètres dans le Tableau VI.

IV. - APPLICATION A L'ENSEMBLE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Notre travail théorique nous permet de calculer les coefficients d'activité des composants d'une solution d'hydrocarbures. Nous avons appliqué nos résultats aux mélanges étudiés expérimentalement. Les paramètres nécessaires sont calculés en tenant compte d'une part des différentes relations décrites au Chapitre II et, d'autre part, des renseignements que nous pouvons tirer de certains résultats expérimentaux. Comme nous l'expliquons en annexe, nous disposons d'un certain nombre de valeurs de coefficients d'activité expérimentaux qui correspondent à la cristallisation d'une phase solide connue. D'un autre côté, il est facile de mesurer les coefficients d'activité à dilution infinie par chromatographie ; ces résultats permettent de déterminer les courbes d'énergie libre d'excès théoriques à partir desquelles il est possible de calculer les coefficients d'activité (cf. annexe).

Le programme de calcul des enthalpies de fusion et des températures de transition s'appuie sur les valeurs des coefficients d'activité ainsi calculés. Dans le tableau de résultats que nous présentons dans le paragraphe précédent nous constatons que pour les systèmes contenant une même paraffine, les températures de transition calculées sont comparables. En ce qui concerne l'enthalpie

TABLEAU VI

CALCUL DES NOUVELLES TRANSITIONS EN PHASE SOLIDE

Paraffine	Solvant	Température de transition (°K)	Enthalpie de fusion de la phase solide (kcal/mole)
n C ₂₄	Benzène	311,2	33,0
n C ₂₄	Ethylbenzène	310,6	30,0
n C ₂₈	Benzène	313,9	40,0
n C ₂₈	Toluène	313,6	38,0
n C ₃₂	Benzène	333,4	44,0
n C ₃₆	Benzène	331,3	55,0

de transition, les résultats sont moins favorables mais permettent une bonne estimation de la chaleur de fusion de la forme cristalline à l'équilibre. Pour confirmer qualitativement nos résultats, nous pouvons citer Mazee (29) qui dans le cas du tétracosane a mesuré les paramètres cristallographiques d'une nouvelle forme cristalline prenant naissance à température ambiante. D'un autre côté, les travaux de Templin (47) montrent la multiplicité des formes cristallines possibles pour l'hexacosane et l'octacosane.

En tenant compte de ces résultats, nous avons tracé les courbes de solubilités idéales et réelles de divers systèmes. Les logarithmes des coefficients d'activité qui s'y rattachent s'en déduisent par simple lecture (Figures 55 à 61). Les formes trouvées sont comparables aux résultats publiés par différents auteurs (21), (35) et (45). Il est à remarquer que dans une étude expérimentale, Hildebrand (21) a noté l'anomalie du changement de pente de la courbe du coefficient d'activité dans le système dotriacontane-benzène, sans en donner une explication précise.

V. - SYSTEMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

Dans les systèmes ternaires considérés, l'équilibre a lieu entre une phase liquide formée par les trois constituants et une phase solide pure, le tétracosane. La condition d'équilibre s'exprimant à nouveau par l'équation (1,4), les équations (5,5) et (5,9) sont applicables. Les coefficients d'activité du tétracosane le long des isothermes de cristallisation pour différents systèmes ternaires étudiés sont notés dans les tableaux de résultats en annexe. Dans le cas du système tétracosane-toluène-diméthylsulfoxyde, les coefficients d'activité ne sont calculés que le long de l'isotherme de cristallisation à 29,5 °C et 35 °C, car ces isothermes coupent la courbe de démixtion.

Les coefficients d'activité ne sont calculés que le long des isothermes

de cristallisation, en tenant compte de la transition mise en évidence dans le paragraphe précédent.

Les mesures effectuées sur l'isotherme quaternaire sont à nouveau exploitées par application des équations (5,5) et (5,9) puisque le tétracosane est toujours seul à cristalliser ; les résultats sont notés en annexe.

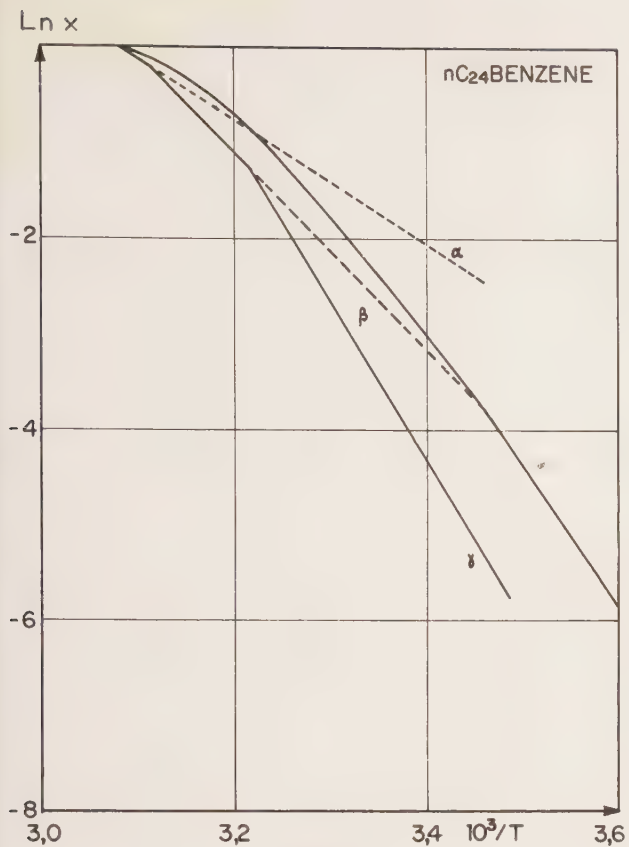


FIGURE 55

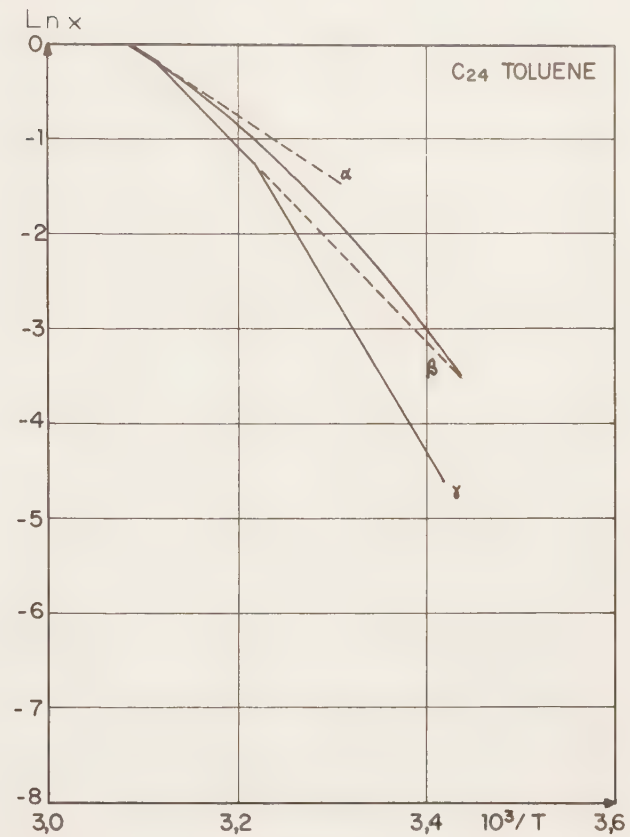


FIGURE 56

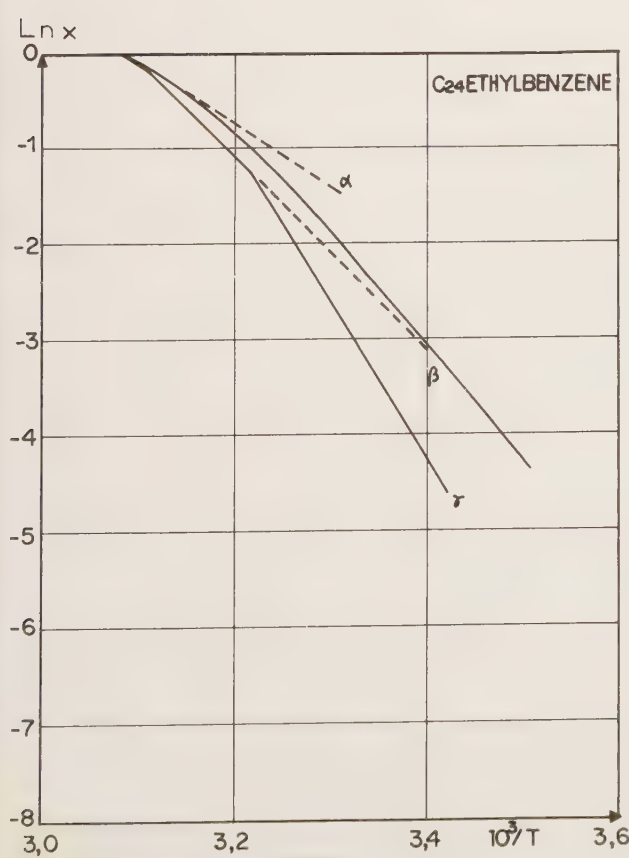


FIGURE 57

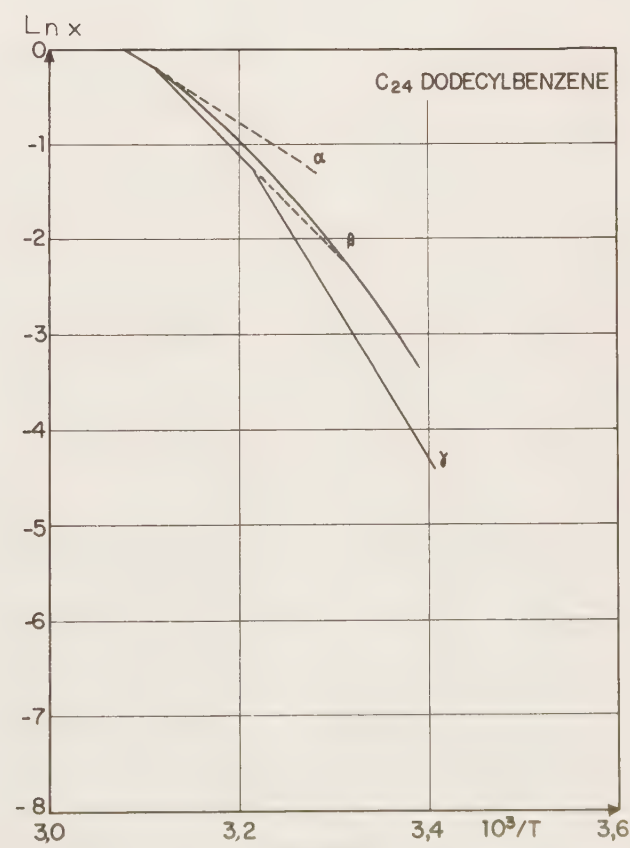


FIGURE 58

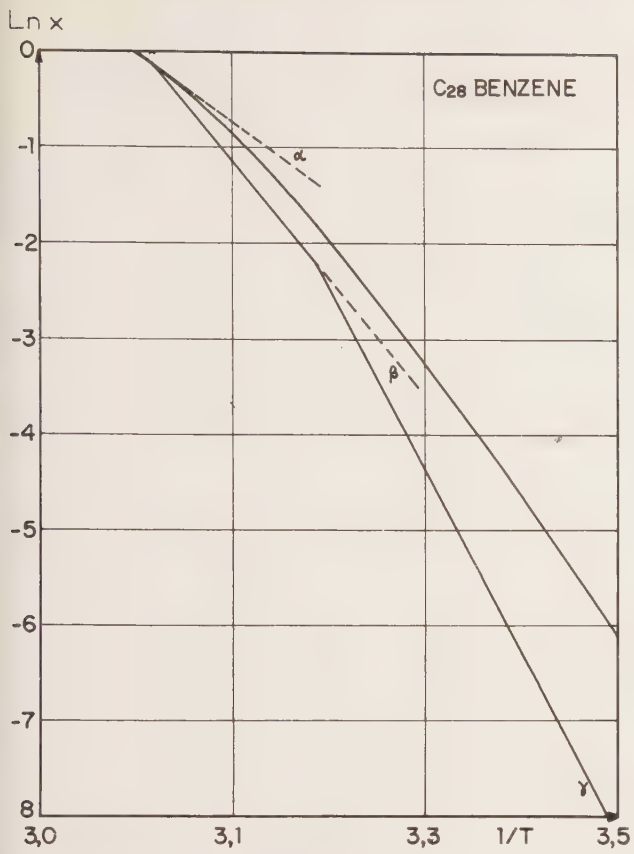


FIGURE 59

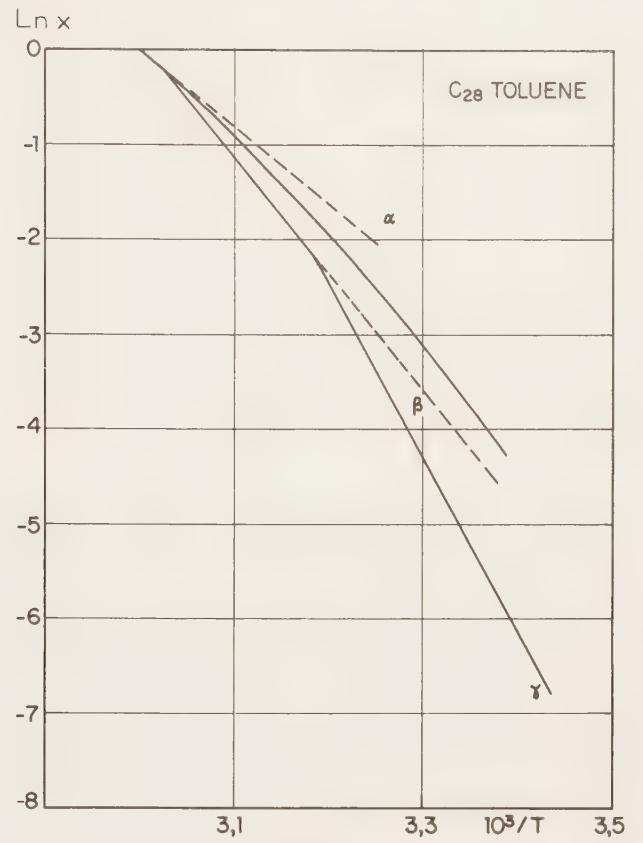


FIGURE 60

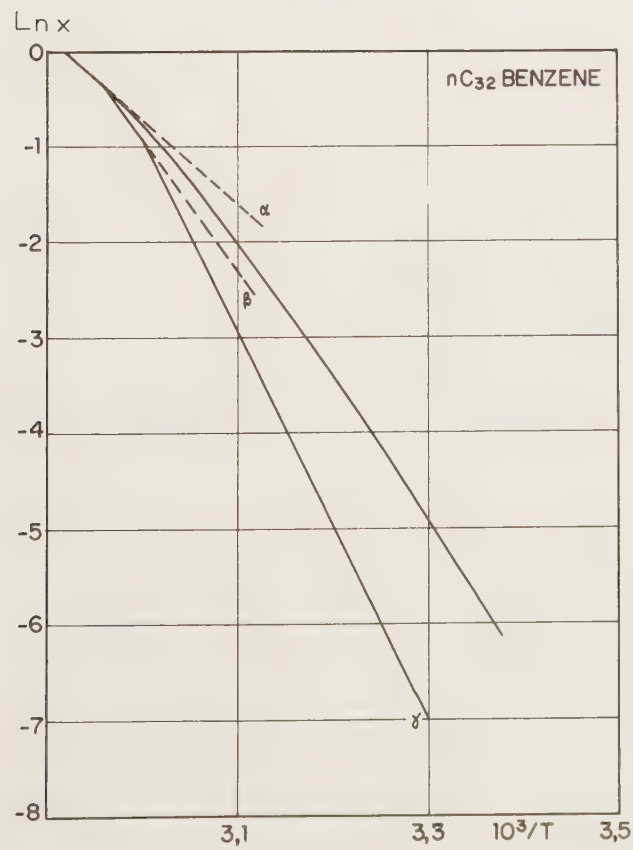


FIGURE 61

C O N C L U S I O N

Le travail que nous avons effectué contribue à l'étude du déparaffinage des huiles sous les deux aspects expérimental et théorique de la représentation des équilibres de phases.

L'étude théorique qui s'appuie sur la connaissance des chaleurs spécifiques à volume constant est cependant limitée au domaine d'existence liquide éloigné de la région critique, en raison de l'insuffisance des renseignements expérimentaux. L'extension de la méthode serait cependant intéressante puisque de nouvelles séries de mesures de chaleurs spécifiques, en fonction de la température et du volume, ont été entreprises et publiées récemment (15), (16) et (17) pour différentes substances.

L'analyse des valeurs fournies devrait permettre la détermination des fonctions de partition plus complètes examinées en Annexe 1. Cependant, l'étude expérimentale se bornant pour l'instant aux molécules sphériques et de petite taille, les résultats ne seront pas aussi généraux que ceux que nous présentons.

Une extension intéressante de ce travail serait de pouvoir représenter les propriétés des mélanges mettant en jeu des corps polaires qui interviennent dans les procédés de déparaffinage. Malheureusement les conditions d'application du principe des états correspondants soulignées au Chapitre II en limitent l'utilisation aux substances ne donnant pas lieu à de fortes interactions. On est amené dans ce cas à utiliser des modèles plus empiriques comme l'équation NRTL (38), tout en gardant l'avantage des résultats prédits par la méthode décrite ici pour les mélanges où elle s'applique.

Il est dès lors possible d'envisager l'application, au déparaffinage des huiles, des procédés de calcul qui sont habituellement utilisés dans le cas

de la distillation des mélanges complexes. La définition de constituants représentatifs permet d'obtenir des systèmes équivalents aux mélanges réels auxquels les méthodes usuelles ne peuvent s'appliquer simplement. L'appareillage expérimental que nous présentons est alors un outil indispensable à la détermination des grandeurs physiques qui seront justement nécessaires à la mise en œuvre des calculs.

La recherche systématique des couples solvant-antisolvant qui conviennent à l'opération sera alors considérablement simplifiée.

Dans un projet de développement d'un procédé de déparaffinage, l'approche thermodynamique doit être cependant complétée par l'étude des problèmes de cinétique de cristallisation et de grossissement des cristaux. En effet, la difficulté de la séparation des phases reste encore un paramètre important dans le choix d'un procédé d'extraction.

B I B L I O G R A P H I E

1. - ABE A. et FLORY P.J.
Journ. Am. Chem. Soc. - (1965) - 87 - 1838
2. - ANDREWS D.H., KOHMAN G.T. et JOHNSTON J.
Journ. Phys. Chem. - (1925) - 29 - 914
3. - ATKINSON M.L. et RICHARDSON M.J.
Trans. Farad. Soc. - (1969) - 65 - 1749

ATKINSON M.L., LARKIN J.A. et RICHARDSON M.J.
Journ. Chem. Therm. - (1969) - 1 - 435
4. - BONDI A. et SIMKIN D.J.
A.I.Ch.E. Journ. - (1960) - 2 - 191
5. - BROADHURST M.G.
Journ. Res. Nat^l Bur. of Stds - (1962) - 66 A - N° 3 - 241
6. - BROWN W.B.
Phil. Trans. Roy Soc. - London - (1957) - Ser. A 250 - 175
7. - DIN F.
"Thermodynamic Functions of Gases" - Butterworths - London - (1961)
8. - DREISBACH R.R.
"Physical Properties of Chemical Compounds - Advances in Chemistry Series" -
American Chemical Society - Washington D.C.
9. - ECKERT C.A.
Ph. D. Dissertation - University of California - Berkeley - (1964)
10. - EYRING H. et HIRSHFELDER J.O.
Journ. Phys. Chem. - (1937) - 41 - 249
11. - FLORY P.J.
Journ. Am. Chem. Soc. - (1965) - 87 - 1833
12. - FLORY P.J., ORWOLL R.A. et VRIJ A.
Journ. Am. Chem. Soc. - (1964) - 86 - 3507

13. - GAINNEY B.N. et YOUNG C.L.
Trans. Farad. Soc. - (1968) - 64 - 349
14. - GOODWIN R.D. et WEBER L.A.
Journ. Res. Nat^l Bur. of St^{ds} - (1969) - 73 A - N° 1 - 1
15. - GOODWIN R.D.
Journ. Res. Nat^l Bur. of St^{ds} - (1970) - 74 A - N° 4 - 499
16. - GOODWIN R.D.
Journ. Res. Nat^l Bur. of St^{ds} - (1971) - 75 A - N° 1 - 15
17. - GORING G.E. et HOLYOAK J.N.
Journ. of Chem. Eng. Data - (1971) - 16 - 173
18. - HADDEN S.T.
Dissertation - New York University - (1965)
19. - HERMSEN R.W.
Dissertation - University of California - Berkeley - (1962)
20. - HERMSEN R.W. et PRAUSNITZ J.M.
Chem. Eng. Sci. - (1966) - 21 - 791
21. - HILDEBRAND J.H. et WACHTER A.
Journ. Phys. Chem. - (1949) - 53 - 886
22. - HIZA M.J. et DUNCAN A.G.
A.I.Ch.E. Journ. - (1970) - 16 - 733
23. - KAY W.B.
Ind. Eng. Chem. - (1936) - 28 - 1014
24. - KREGLEWSKI A. et STRYJEK R.
Bul. Acad. Pol. Sci. Chim. - (1966) - 14 - 313

KREGLEWSKI A.
Journ. Phys. Chem. - (1967) - 71 - 2860

KREGLEWSKI A.
Journ. Phys. Chem. - (1968) - 72 - 1897

KREGLEWSKI A. et KAY W.B.
Journ. Phys. Chem. - (1969) - 73 - 3359
25. - LANDOLT - BÖRNSTEIN
Physikalische Chemische Tabellen - Springer - Berlin - (1923)

26. - LELAND Jr. T.W. et CHAPPELEAR P.J.
Ind. Eng. Chem. - (1968) - 60 - 16
27. - LEWIS G.N. et RANDALL M.
"Thermodynamics" - Mc Graw Hill - (1961) - p. 608
28. - MANSOORI G.A. et CANFIELD F.B.
Ind. Eng. Chem. - (1970) - 8 - 12
29. - MAZEE W.M.
Rec. Trav. Chim. - (1956) - 67 - 197
30. - ORWOLL R.A. et FLORY P.J.
Journ. Am. Chem. Soc. - (1967) - 89 - 6814
31. - PARKS G.S., MOORE G.E., RENQUIST M.L., NAYLOR B.F., Mc LAINE L.A.,
FUJII P.S. et HATTON J.A.
Journ. Am. Chem. Soc. - (1949) - 71 - 3386
32. - PITZER K.S. et CURL R.F. Jr.
Journ. Am. Chem. Soc. - (1957) - 79 - 2369
33. - PITZER K.S.
Journ. Chem. Phys. - (1939) - 7 - 583
34. - PRIGOGINE I.
"The Molecular Theory of Solutions" - Amsterdam North Holland - (1957)
35. - RALSTON A.W., HOERR C.W. et CREWS L.T.
Journ. Org. Chem. - (1944) - 9 - 319
36. - RENON H., ECKERT C.A. et PRAUSNITZ J.M.
Ind. Eng. Chem. Fundamentals - (1967) - 6 - 52
37. - RENON H., ECKERT C.A. et PRAUSNITZ J.M.
Ind. Eng. Chem. Fundamentals - (1968) - 7 - 335
38. - RENON H., ASSELINEAU L., COHEN G. et RAIMBAULT C.
"Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide Vapeur et Liquide Liquide" -
Editions Technip - Paris - (1971)
39. - RIEDEL L.
Chemie. Ing. Technik - (1954) - 26, 83, 259, 679 - ibid - (1955) - 27 - 209
40. - ROSSINI F.D.
"Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons
and Related Compounds" - A.P.I. - Project 44 - Carnegie Press - Pittsburgh -
(1953)

41. - ROWLINSON J.R.
"Liquids and Liquid Mixtures - Butterworths - London - (1969)
42. - SCHAEERER A.A., BAYLE G.G. et MAZEE W.M.
Rec. Trav. Chim. - (1956) - 75 - 513
43. - SCHAEERER A.A., BAYLE G.G. et MAZEE W.M.
Rec. Trav. Chim. - (1956) - 75 - 529
44. - SCHAEERER A.A., BUSO C.J., SMITH A.E. et SKINNER L.B.
Journ. Am. Chem. Soc. - (1955) - 77 - 2017
45. - SEYER W.F.
Journ. Am. Chem. Soc. - (1938) - 60 - 827
46. - SKAN E.L., ARTHUR J.C., WAKEHAM H.
Techniques of Organic Chemistry - Physical methods - Weissberger
Interscience Pub. - (1960) - p. 336
47. - TEMPLIN P.R.
Ind. Eng. Chem. - (1956) - 48 - 154
48. - TIMMERMANS
Physico-Chemical Constants of Binary Systems" - Vol. I - Interscience
Publishers Inc. - New-York - (1959)

A N N E X E S

A N N E X E 1 ---

UTILISATION DES VARIATIONS AVEC TEMPERATURE ET PRESSION DES CHALEURS SPECIFIQUES ---

DANS LA CONSTRUCTION D'UNE FONCTION DE PARTITION CONFIGURATIONNELLE ---

Le manque de données relatives aux chaleurs spécifiques à volume constant ne permet pas de tirer des conclusions générales sur la forme de C_v . Cependant, une étude récente de Goodwin (14) faite sur l'oxygène amène à faire certaines remarques. Dans les calculs suivants, nous utilisons l'expression donnée par Goodwin, pour $C_v(v, T)$ dans un domaine allant du point triple à la région critique. Les dérivées partielles de C_v , $(\partial C_v / \partial T)_v$ et $(\partial C_v / \partial v)_T$, sont toutes deux différentes de zéro et varient avec la température et le volume. Dans le Tableau VII, nous pouvons constater que l'influence relative de la pression sur C_v s'accroît lorsque la région critique est atteinte. La colonne ΔP du Tableau VII donne la variation de pression isotherme, qui provoque la même variation de C_v qu'un accroissement de température de 1 °K à volume constant. De ces résultats partiels, nous pouvons conclure qu'il est raisonnable de considérer C_v comme une fonction de T seulement, loin de la région critique et sous une pression modérée.

Un traitement rigoureux aurait requis :

$$C_{v \text{ conf}} = f(v, T)$$

En choisissant diverses formes pour C_v et en menant les intégrations comme précédemment, nous pouvons calculer d'autres expressions de la fonction de partition.

En prenant :

$$C_{v \text{ conf}} = f_o(v) + \Psi(T)$$

TABLEAU VII

T	$\left \left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T \right $	$\left \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_v \right $	$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$	ΔP
°K	Joule °K ⁻¹ mole ⁻¹ cm ⁻³	Joule °K ⁻² mole ⁻¹	Atm ⁻¹	Atm
70	1,72	0,051	1,19 10 ⁻⁴	16
100	0,801	0,024	2,83 10 ⁻⁴	3,7
130	0,181	0,021	9,3 10 ⁻⁴	3,5

il vient :

$$Q_{\text{conf}} = \frac{v^{\star N}}{N!} \exp N \sum \left[\Gamma_0^{\star}(v) \times f_1(v) \times f_2(T) \right]^{\frac{C^{\star} N}{R}} \exp \left[\frac{-g(v)}{RT} \right]$$

En prenant :

$$C_{v \text{ conf}} = f_0(v) \times \Psi(T)$$

il vient :

$$Q_{\text{conf}} = \frac{v^{\star N}}{N!} \exp N \sum \left[\Gamma_1(T) \Gamma_0^{\star}(v) \times f_1(v) \right]^{\frac{C^{\star} N}{R}} \exp - \left[\frac{g(v)}{RT} \right]$$

En faisant l'hypothèse plus générale :

$$C_{v \text{ conf}} = f_0(v) \times \Psi_1(T) + \Psi_2(T)$$

Q_{conf} devient :

$$Q_{\text{conf}} = \frac{v^{\star N}}{N!} \exp N \sum \left[\Gamma_1(T) \Gamma_0^{\star}(v) \times f_1(v) \times f_2(T) \right]^{\frac{C^{\star} N}{R}} \exp \left[\frac{-g(v)}{RT} \right]$$

De nouvelles données expérimentales de C_v permettront de déterminer les fonctions inconnues qui apparaissent dans les formes plus complexes de la fonction de partition.

A N N E X E 2

PROGRAMME D'APPLICATION DU PRINCIPE DES ETATS CORRESPONDANTS

CALCUL DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES

PROGRAM FPART

Il y a lieu de choisir un critère qui permette de traiter l'ensemble des substances considérées dans leur état liquide. Prigogine (34) propose à ce sujet d'étudier la variation du volume molaire (à pression nulle) avec la température, en traçant $\ln v$ en fonction de $\ln T$. En un certain point (T, v) , les pentes $(\partial \ln v / \partial \ln T)_{P=0}$ sont les mêmes pour tous les corps :

$$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln T} \right)_{P=0} = \left(\frac{\partial \ln \tilde{v}}{\partial \ln \tilde{T}} \right)_{P=0} = A$$

L'étude des fonctions précédentes montre que la relation est vérifiée dans une zone liquide où la pression est faible en prenant $A = 0,35$.

Le programme FPART fait appel aux sous-programmes dont les différentes listes sont fournies dans la suite.

POPOL

Sous-programme d'ajustement polynomial s'appuyant sur la méthode des moindres carrés (sous-programme MCARRE)

EQREN

Sous-programme de calcul de coefficients de l'équation de tension de vapeur à partir des données expérimentales :

$$\text{Log } \Pi = A + \frac{B}{T} + C \text{ Ln } T + DT + ET^2$$

ANTONIO

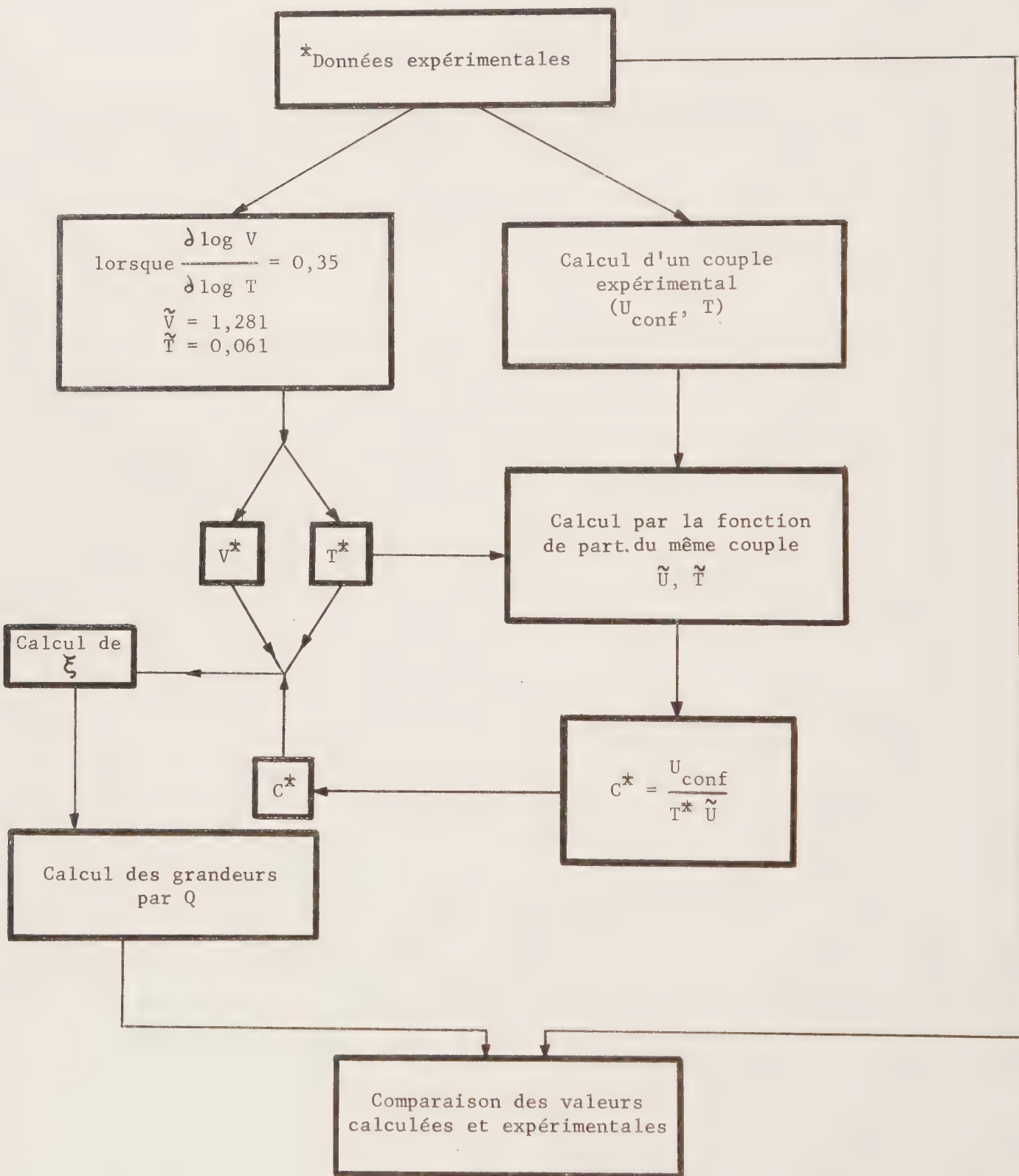
Sous-programme de calcul de coefficients de l'équation d'Antoine à partir de données expérimentales

En lecture on fournit au programme FPART, une carte titre, le nombre de points désirés et la masse moléculaire de la substance, les températures à étudier, un indice qui détermine le genre des données expérimentales en volume et en tension de vapeur. Ensuite, sont lues la température et la pression critiques nécessaires pour les calculs liés à l'imperfection de la phase vapeur. La variable MARK décide si le calcul doit être repris pour une autre substance ou être interrompu.

Nomenclature des principales variables

A, AANT, BE, BANT, C	Constantes de l'équation d'Antoine
AV, BV, CV, EV, FV	Constantes de l'expression V(T)
JVOL, JPRES	Indices de la nature des données
TT(I)	Température réduite
Tc Pc	Température, pression critique
TS, VS, CS, XI	Paramètres caractéristiques

SCHEMA DE L'APPLICATION DE LA LOI D'ETATS CORRESPONDANTS



```

PROGRAM FPART(INPUT,OUTPUT,TAPE5=INPUT,TAPE6=OUTPUT)
  DIMENSION TITRE(20),TT(100),T(100),P(100),B(100),UCONF(100),DLOGP(
100),DB(100),V(100),DV(100),ALFA(100),D2B(100),DUCONF(100),GAM(100
2),CHC(100),WT(100),F(100),UTC(100),CT(100),UCAL(100),CCAL(100),VCA
3L(100),ECU(100),ECV(100),ECC(100),GV(100),ALC(100),ALFAT(100),ECA(
400),D2LOGP(100),Q(100),PCAL(100),ECP(100),DUVAP(100),CCONF(100)
5,GG(100)
  PRINT205
205 FORMAT(1H1)
204 FORMAT(///,67H CALCUL DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES PAR LA FONCTI
1ON DE PARTITION,///,10X,110H  $Q = V \cdot N \cdot XI(C^*/K) \cdot ((EXP(A/TR^2 + (B/TR)LOG$ 
2 $TR + C/TR + DLOG TR) \cdot (VR(1/3) - 1) \cdot (AG/V^*)) \cdot (C^*N/K) \cdot EXPC^*T^*N/KTV^* 1/VR)$ 
3
8 READ104,(TITRE(I),I=1,8)
104 FORMAT(8A10)
  PRINT200,(TITRE(I),I=1,8)
  PRINT204
200 FORMAT(1H1,8A10)
  READ101,N,AM
  READ100,(TT(I),I=2,N)
  READ1000,JVOL
  IF(JVOL)10,10,11

```

```

12 READ1000,JPRES
   IF(JPRES)16,14,13
13 CALL ANTONIO(AANT,BANT,C)
   PRINT103,AANT,BANT,C
   READ103,TC,PC
   A=AANT
   BE=-BANT
   GO TO 15
14 READ103,A ,BE,C ,TC,PC
   GO TO 15

101 FORMAT(I2,F8.2)
100 FORMAT(10F7.5)
102 FORMAT(5E12.6)

```


103 FORMAT(5F12.5)

GAMMA REPRESENTA DP/DT DONNEE SOUVENT INCONNUE
DE L ORDRE DE 10^{-5}

CETTE DONNEE N EST PAS INDISPENSABLE ET N INTERVIENT

QUE DANS LE CALCUL DE CV EXP

16 CALL EQREN(ARE,BRE,CRE,DRE,ERE)
READ103,TC,PC

15 READ105,GAMA

105 FORMAT(F5.2)

RA=10.

LA=0

TP=-220.

CALCUL DU POINT OU DLOG V/DLOG T =0.35

30 VP=AV+BV*TP+CV*TP**2+EV*TP**3+FV*TP**4

LA=LA+1

DVP=BV+2.*CV*TP+3.*EV*TP**2+4.*FV*TP**3

YA=-DVP*(TP+273.)/VP

VP=AM/VP

IF(LA.GT.100)GO TO 9

IF(YA-0.35)90,80,80

90 TP=TP+RA

GO TO 30

80 TP=TP-RA

RA=0.1*RA

TP=TP+RA

IF(RA.GT.0.01)GO TO 30

TP=TP+273.

PREMIERE APPROXIMATION DE TS ET VS

TS=TP/0.061

VS=VP/1.281

TT(1)=TP/TS

DO1 I=1,N

T(I)=TT(I)*TS

T(I)=T(I)-273.

V(I)=AV+BV*T(I)+CV*T(I)**2+EV*T(I)**3+FV*T(I)**4

V(I)=AM/V(I)

T(I)=T(I)+273.

CALCUL DE OMEGA ET DES GRANDEURS CONFIGURATIONNELLES
PAR L EQUATION D ANTOINE

IF(JPRES)17,18,18

18 X =2.30259*(A-(BE/(C+(0.7*TC-273.))))


```

VT=1.1
R=0.1
3 Y=(1./VT)-((1./VT)**(4./3.))
  IF(Y-TT(I))5,5,6
5 VT=VT+R
  GO TO 3
6 VT=VT-R
  R=0.1*R
  IF(R.GT.0.0001)GO TO 5
  WT(I)=VT
  F(I)=0.155*TS/T(I)+3.32*ALOG(T(I)/TS)-17.45*T(I)/TS
  UTC(I)=-F(I)-(348./(VS*WT(I))+7.10)
  IF(SV.NE.0.)GO TO 501
  CT(I)=0.155/(TT(I)**2)-3.32/TT(I)+17.45
  UCONF(I)=-UCONF(I)
  CS=UCONF(1)/(TS*UTC(1))
  P(I)=P(I)/62360.
  ALFAT(I)=P(I)*VS**2/(348.*CS*TS)*WT(I)*(1.-2./3.*WT(I)**(1./3.))
1+WT(I)**(-1.)*(4./3.*WT(I)**(-1./3.)-1.)
  ALFAT(I)=1./ALFAT(I)
  P(I)=P(I)*62360.
  ALC(I)=ALFAT(I)/TS
  GV(I)=UCONF(I)/(CS*TS)+F(I)
  Q(I)=VS*(EXP(0.0517/(2.*TT(I)**2))+1.107/TT(I)*ALOG(TT(I))+3.473/
1TT(I)+5.816*ALOG(TT(I)))*(WT(I)**(1./3.)-1.)*(348./VS)**(3.*CS/
21.987)*EXP(CS*348./(VS*TT(I)*WT(I)*1.987))
  R=62360.
  Z=-ALOG(P(1)/(R*T(1)))-ALOG(Q(1))+P(1)*WT(1)*VS/(R*T(1))-1.-B
1 (1)*P(1)/(R*T(1))
  XI=EXP(Z)
  PCAL(I)=R*T(I)/(Q(I)*XI*EXP(1.))
501 UCAL(I)= UTC(I)*CS*TS
  CCAL(I)=CT(I)*CS
  VCAL(I)=WT(I)*VS
2 CONTINUE
  S=CS*348./VS
  PRINT202,VS,TS,CS,OMEGA,XI,S
202 FORMAT( //,25X,*VS=*,F9.3, //,25X,*TS=*,F9.4, //,25X,*CS=*,F9.2, //
1 ,23X,*OMEGA=*,F9.6 , //,25X,*XI*,E15.8, //,25X,*S=*,F9.2)
  SOMU=SOMV=SOMP=SOMA=0.
  DO4 I=1,N

```

CALCUL DES ECARTS RELATIFS

```

ECU(I)=ABS((UCONF(I)-UCAL(I))/UCONF(I))
EGP(I)=ABS((P(I)-PCAL(I))/P(I))
ECV(I)=ABS(( V (I)-VCAL(I))/V(I))
ECC(I)=ABS((CHC(I)-CCAL(I))/CHC(I))
ECA(I)=ABS((ALFA(I)-ALC(I))/ALFA(I))
DUVAP(I)=(T(I)*DLOGP(I)-1.)*(R+(B(I)-V(I))*P(I)*DLOGP(I)+P(I)*(DB(
1I)-DV(I)))+(R*T(I)+P(I)*(B(I)-V(I)))*((-2.3026*2.*T(I)*BE/((T(I)-2
273.+C)**3))+DLOGP(I))
CCONF(I)=P(I)*DB(I)+(((P(I)*DB(I))**2)/R)+P(I)*(1.-T(I)*DLOGP(I))*
1DV(I)+DUVAP(I)
CCONF(I)=CCONF(I)*2./62360.
GG(I)=1./(CS*TS)*(UCONF(I)-CCONF(I)*T(I))

```

C
C
C
C
C


```
SOMU=SOMU+ECU(I)
SOMV=SOMV+ECV(I)
SOMA=SOMA+ECA(I)
SOMP=SOMP+ECP(I)
```

C
C
C
C
FITTING DE VS ET CS

```
SV=SV+WT(I)/V(I)
SSV=SSV+(WT(I)/V(I))**2
SC=SC+TS*UTC(I)/UCONF(I)
SSC=SSC+(TS*UTC(I)/UCONF(I))**2
4 CONTINUE
SOMU=SOMU/FLOAT(N)
SOMV=SOMV/FLOAT(N)
SOMA=SOMA/FLOAT(N)
SOMP=SOMP/FLOAT(N)
CS=SC/SSC
VS=SV/SSV
```

C
C
C
C
FITTING DE TS

```
D07 I=1,N
ST=ST+UCONF(I)/(CS*UTC(I))
SST=SST+(UCONF(I)/(CS*UTC(I)))**2
7 CONTINUE
TS=SST/ST
PRINT201
201 FORMAT(/,2X,*T DEGK*,3X,*UCAL*,3X,*UEXP *,3X,*DELTAU/U*,2X,*ACAL
1 *,3X,*AEXP *,3X,*DELTA A/A*,3X,*VCAL *,3X,*VEXP *,3X,*DELTAV/V *
2 3X,*PCAL*,3X,*PEXP*)
D050 I=1,N
PRINT203,T(I),UCAL(I),UCONF(I),ECU(I),ALC(I),ALFA(I),ECA(I),VCAL(I
1),V(I),ECV(I),PCAL(I),P(I),ECP(I)
203 FORMAT(/,3X,F5.1,3X,F6.0,3X,F6.0,3X,F8.3,2X,F7.5,3X,F7.5,3X,F8.3,
13X,F5.1,3X,F5.1,3X,F8.3,3X,F8.3,3X,F8.3,3X,F8.3)
50 CONTINUE
PRINT425,SOMU,SOMA,SOMV,SOMP
425 FORMAT(10X,/,*ECART MOYEN*,5X,F8.3,21X,F8.3,21X,F8.3,21X,F8.3)
PRINT426,(GG(I),I=1,N)
426 FORMAT(10(5X,F8.3))
READ1000,MARK
1000 FORMAT(I3)
IF(MARK)9,8,8
9 CALL EXIT
END
```


SUBROUTINE MCARRE(NI,NE,A,NA1,X,T)
APPEL FORTRAN CALL MCARRE(NI,NE,A,NA1,X,T)

SOUS-PROGRAMME CALCULANT LES QUANTITES X(1),X(2)....X(NI) SATISFAISANT
AU MIEUX,AU SENS DES MOINDRES CARRES,AU SYSTEME D'EQUATIONS

$$\begin{aligned} A(1,1)*X(1)+A(1,2)*X(2)+\dots+A(1,NI)*X(NI) &= A(1,NI+1) \\ A(2,1)*X(1)+A(2,2)*X(2)+\dots+A(2,NI)*X(NI) &= A(2,NI+1) \\ \vdots & \\ A(NE,1)*X(1)+A(NE,2)*X(2)+\dots+A(NE,NI)*X(NI) &= A(NE,NI+1) \end{aligned}$$

NI. NOMBRE D'INCONNUES.
NE. NOMBRE D'EQUATIONS.
A. BLOC A DEUX INDICES CONTENANT LES COEFFICIENTS DU SYSTEME.
NA1. PREMIERE DIMENSION DU BLOC A, FIGURANT DANS L'ORDRE #DIMENSION#
DU PROGRAMME DEFINISSANT A.
X. BLOC A UN INDICE, CONTIENDRA LES VALEURS DES INCONNUES.
T. BLOC DE TRAVAIL, A UN OU DEUX INDICES. IL DOIT CONTENIR AU MOINS
NI*(NI+1) MEMOIRES.

DIMENSION A(NA1,1),X(1),T(NI,1)

CONTROLE

IF(NI.LE.0.OR.NE.LE.0.OR.NI.GT.NE) GO TO 8

PHASE DE NORMALISATION

NIP1=NI+1
DO 1 I=1,NI
DO 1 J=I,NIP1
T(I,J)=0.
DO 1 K=1,NE
1 T(I,J)=T(I,J)+A(K,I)*A(K,J)
I=1
IF(T(1,1).EQ.0.) GO TO 9

RESOLUTION PAR LA METHODE DE GAUSS.PHASE DE DESCENTE.

DO 2 I=2,NIP1
2 T(1,I)=T(1,I)/T(1,1)
DO 4 I=2,NI
IP1=I+1
IM1=I-1
DO 3 J=I,NIP1
DO 3 K=1,IM1
3 T(I,J)=T(I,J)-T(K,I)*T(K,J)*T(K,K)
IF(T(I,I).EQ.0.) GO TO 9
DO 4 J=IP1,NIP1
4 T(I,J)=T(I,J)/T(I,I)

PHASE DE REMONTEE.

X(NI)=T(NI,NI+1)
DO 5 L=2,NI
I=NIP1-L
X(I)=T(I,NI+1)


```
IP1=I+1
DO 5 J=IP1,NI
5 X(I)=X(I)-X(J)*T(I,J)
6 RETURN
7 X(1)=T(1,2)
GO TO 6
```

C
C
C

```
RETOUR ERREUR
```

```
8 PRINT 100,NE,NI
100 FORMAT(65H SOUS-PROGRAMME M CARRE. SYSTEME INDETERMINE. NOMBRE D#
1EQUATIONS,I5,10X,18HNOMBRE D#INCONNUES,I5)
GO TO 6
9 PRINT 101 , I
101 FORMAT(60H SOUS-PROGRAMME M CARRE. SYSTEME DEGENERE. LE PIVOT DE
1RANG,I3,9H EST NUL)
GO TO 6
END
```



```
SUBROUTINE POPOL(AV,BV,CV,EV,FV)
DIMENSION D(100),T(100),X(5),A(50,6)
READ100,NE
100 FORMAT(I3)
READ102,(T(I),D(I),I=1,NE)
102 FORMAT(2F8.4)
IF(NE.LT.16)GOTO3
NI=5
DO1 I=1,NE
A(I,1)=T(I)**4
A(I,2)=T(I)**3
A(I,3)=T(I)**2
A(I,4)=T(I)
A(I,5)=1.
A(I,6)=D(I)
1 CONTINUE
GO TO 4
3 EV=0.
FV=0.
NI=3
DO2 I=1,NE
A(I,1)=T(I)**2
A(I,2)=T(I)
A(I,3)=1.
A(I,4)=D(I)
2 CONTINUE
NA1=50
CALL MCARRE(NI,NE,A,NA1,X,T)
CV=X(1)
BV=X(2)
AV=X(3)
GO TO 5
4 NA1=50
CALL MCARRE(NI,NE,A,NA1,X,T)
AV=X(5)
BV=X(4)
CV=X(3)
EV=X(2)
FV=X(1)
5 RETURN
END
```



```
SUBROUTINE ANTONIO(AANT,BANT,C)
DIMENSION P(100),T(100),X(10),A(50,6),S(100),PCAL(100),TT(100)
READ100,NE
100 FORMAT(I3)
NI=2
READ102,(TT(I),P(I),I=1,NE)
102 FORMAT(2F8.3)
C=200.
R=10.
K=1
S(1)=1000000.
3 C=C+R
K=K+1
DO1 I=1,NE
A(I,1)=1./(TT(I)+C)
A(I,2)=1.
A(I,3)=ALOG10(P(I))
1 CONTINUE
NA1=50
CALL MCARRE(NI,NE,A,NA1,X,T)
BANT=X(1)
AANT=X(2)
S(K)=0.
DO2 I=1,NE
PCAL(I)=EXP(2.30259*(AANT+BANT/(C+TT(I))))
S(K)=S(K)+(1.-(PCAL(I)/P(I)))*2
2 CONTINUE
IF(S(K)-S(K-1))3,3,4
4 S(K)=100000.
C=C-R
R=0.1*R
IF(R.LT.0.001)GO TO 5
GO TO 3
5 RETURN
END
```



```
SUBROUTINE EQREN(ARE,BRE,CRE,DRE,ERE)
DIMENSION P(100),T(100),X(10),A(50,6),S(100),PCAL(100),TT(100)
READ100,NE
READ102,(TT(I),P(I),I=1,NE)
102 FORMAT(2F8.3)
100 FORMAT(I3)
NI=5
DO1 I=1,NE
A(I,1)=1./(TT(I)+273.)
A(I,2)=1.
A(I,3)=ALOG(TT(I)+273.)
A(I,4)=(TT(I)+273.)**2
A(I,5)=TT(I)+273.
A(I,6)=ALOG10(P(I))
1 CONTINUE
NA1=50
CALL MCARRE(NI,NE,A,NA1,X,T)
ARE=X(2)
BRE=X(1)
CRE=X(3)
DRE=X(4)
ERE=X(5)
RETURN
END
```


A N N E X E 3

METHODE MATHEMATIQUE D'OPTIMISATION

Cette méthode est utilisée pour traiter les différents problèmes d'ajustement qui ont été rencontrés.

Soit une série de k valeurs de référence de m propriétés p_{mk}^{ref} et un modèle fournissant une expression mathématique p_{mk}^{cal} de ces propriétés, fonction d'un jeu de n paramètres $C_1 \dots C_i \dots C_n$. L'expression de p_{mk}^{cal} étant généralement compliquée, il s'agit, par une méthode itérative, de déterminer les valeurs des paramètres C_i qui permettent la meilleure restitution -au sens des moindres carrés- des propriétés par le modèle.

Pour cela on étudie la fonction SQ , somme des carrés des écarts affectés d'un coefficient de pondération ρ_k pour chaque référence et d'un coefficient de pondération π_m pour chaque propriété.

$$SQ = \sum_m \pi_m \sum_k \rho_k (p_{mk}^{ref} - p_{mk}^{cal})^2 \quad (A.1)$$

SQ n'est généralement pas une fonction linéaire des paramètres C_i ; on cherche à rendre minimale cette fonction en déterminant l'ensemble des paramètres C_i qui satisfont au système d'équations :

$$\left(\frac{\partial SQ}{\partial C_i} \right)_{C_{j \neq i}} = 0 \quad i = 1 \dots n \quad (A.2)$$

La méthode de Newton consiste à remplacer le système d'équations non linéaires par un système équivalent au voisinage d'un jeu initial de paramètres C_i^0 .

En développant $P_{mk}^{cal}(C_i)$ au premier ordre, au voisinage de C_i^0 , il vient :

$$P_{mk}^{cal}(C_i) = P_{mk}^{cal}(C_i^0) + \sum_{i=1}^n \delta C_i \left(\frac{\partial P_{mk}^{cal}}{\partial C_i} \right)_{C_{j \neq i}} \quad (A.3)$$

où $\delta C_i = C_i - C_i^0$

En portant l'équation (A.3) dans l'équation (A.1), le système (A.2) devient :

$$\left[\sum_m \pi_m \sum_k \rho_k \left(\frac{\partial P_{mk}^{cal}}{\partial C_i} \right) \left(\frac{\partial P_{mk}^{cal}}{\partial C_j} \right) \right] \delta C_i = - \sum_m \pi_m \sum_k \rho_k \left(\frac{\partial P_{mk}^{cal}}{\partial C_i} \right) \left(P_{mk}^{cal}(C_i) - P_{mk}^{ref} \right) \quad (A.4)$$

La résolution du système linéaire (A.4) fournit les incréments δC_i à adjoindre aux paramètres C_i^0 initiaux de manière à définir un nouveau jeu. On génère ainsi un processus convergent vers les solutions du système (A.2).

Sous relaxation mathématique

Il est possible, à cause de la non linéarité de la fonction SQ, que les valeurs trouvées pour δC_i soient telles que :

$$SQ(C_i^0) < SQ(C_i^0 + \delta C_i)$$

Dans ce cas, il y a lieu de multiplier les δC_i par un coefficient de sous relaxation mathématique λ , inférieur à l'unité, de manière à ce que :

$$SQ(C_i^0 + \lambda \delta C_i) < SQ(C_i^0)$$

On reprend alors le processus des moindres carrés à partir des paramètres calculés à l'aide des incréments sous relaxés.

Sous-relaxation physique

Si les incréments δC_i sont tels que la somme $(C_i^o + \delta C_i)$ sorte du domaine de variation physique possible des paramètres C_i , il y a lieu de reprendre la sous relaxation de manière à ce que P_{mk}^{cal} soit à nouveau calculable.

Arrêt du calcul

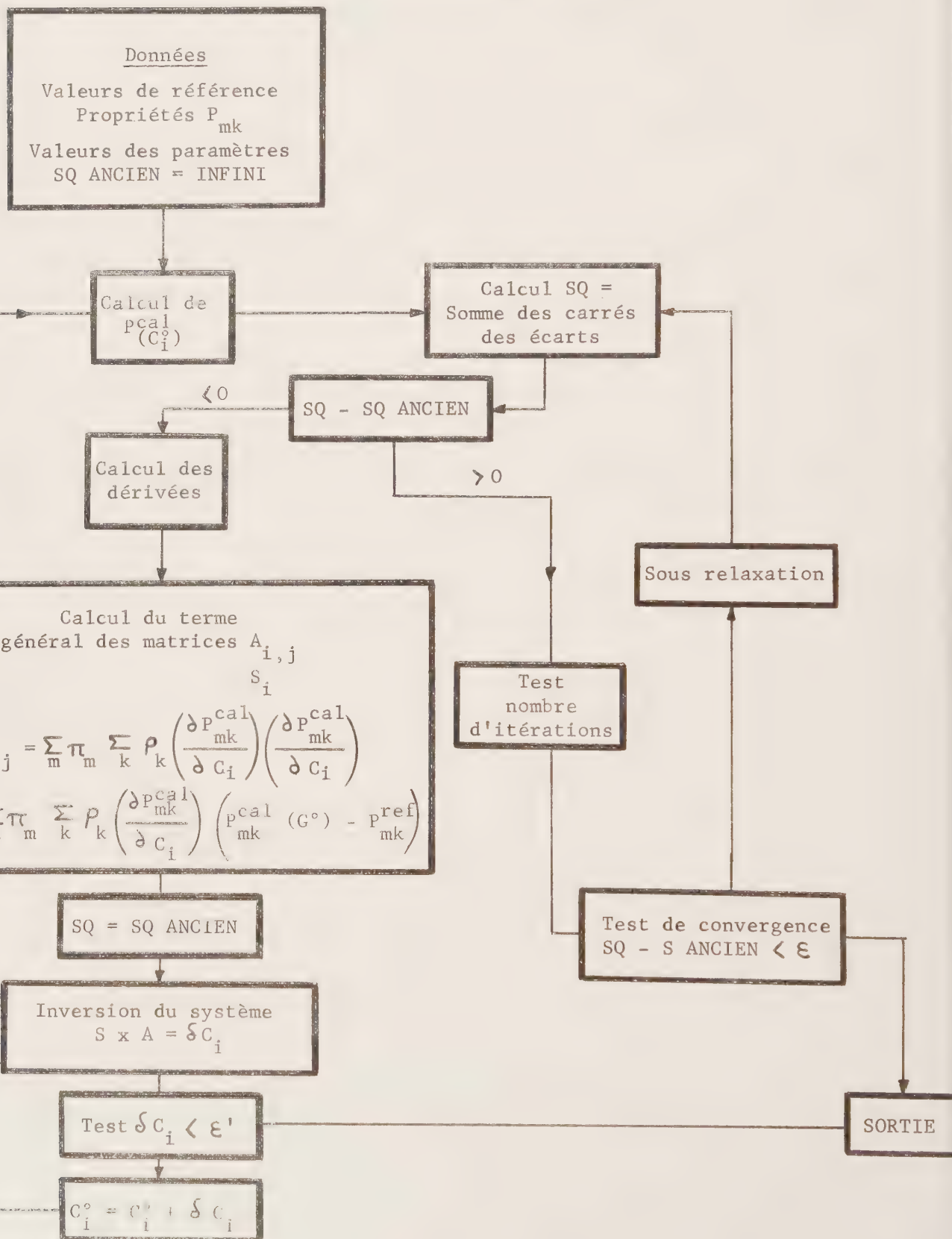
Les itérations sont arrêtées lorsque l'un des cas suivants se présente :

- La fonction SQ varie d'une quantité inférieure à une quantité ξ fixée à l'avance ($|SQ - SQ \text{ ANCIEN}| < \xi$)

- Les incréments des paramètres sont inférieurs à la précision ξ' attendue sur les valeurs de ceux-ci ($|\delta C_i| < \xi'$)

- La convergence n'a pas lieu au bout d'un certain nombre fixé, d'itérations.

ORGANIGRAMME DES PROGRAMMES D'OPTIMISATION



A N N E X E 4

PROGRAMME D'AJUSTEMENT DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES CORPS PURS A PARTIR

DES TENSIONS DE VAPEUR ET DES VOLUMES DES PHASES LIQUIDES SATUREES

PROGRAM FETTI

Ce programme détermine le jeu de paramètres du corps pur C^* , v^* , ξ , qui permet à la fonction de partition de restituer au mieux une série de valeurs expérimentales de volumes molaires et de tension de vapeur. La méthode employée est celle décrite en annexe 3.

En lecture on fournit au programme, la carte de titre, la masse moléculaire, les nombres de points expérimentaux de tensions de vapeur et de volumes, un indice caractérisant la nature des données expérimentales et les données sous forme de points expérimentaux ou d'expressions analytiques. On fournit enfin un jeu initial de paramètres. La lecture de la variable MARK permet de reprendre le calcul pour une nouvelle substance ou d'interrompre celui-ci. La fonction VO permet de calculer le volume réduit $\tilde{v}$, connaissant la température et les paramètres de réduction.

La fonction PP calcule la tension de vapeur connaissant Q_{conf} et la température.

Le sous-programme MATRIX résout le système (A.4) de n-équations à n-inconnues.

Les sous-programmes DEV1, DEV2, DERIV1, DERIV2, DERIV4 calculent numériquement les dérivées de chaque propriété calculées par rapport à chaque paramètre.

Dans ce programme T^* est calculé en accord avec la représentation de la Figure 10.

Nomenclature des principales variables

AM	Masse moléculaire
J DATA, JP	Indice de nature des données
V, P	Volume, pression expérimentaux
TMIN	Température minimale pour laquelle les coefficients des développements polynomiaux sont valables
DVS, DCS, DTS, DXI	Incréments des paramètres caractéristiques calculés par la méthode d'optimisation
B	Initialisation de SQ ANCIEN (infini)
SQP, SQV, SQTOT	Somme des carrés des écarts, volumes, tensions de vapeur, totale
A, S	Coefficients de la matrice à inverser : $A \times \begin{bmatrix} DVS \\ DCS \\ DXI \end{bmatrix} = S$


```

PROGRAM FETTI(INPUT,OUTPUT,TAPE5=INPUT,TAPE6=OUTPUT)
DIMENSION P(100),T(100),V(100),TT(100),PCAL(100),VCAL(100),ECV(100)
1) ,ECP(100),TITRE(100),A(3,3),S(3)
EXTERNAL PP,VO
COMMON/PVO/TO,VS,TS,CS,BR,XI
COMMON/PT/TA
COMMON/PTT/TTS,PPR
15 CONTINUE
1000 FORMAT(8A10)
READ1000,(TITRE(I),I=1,8)
PRINT1001,(TITRE(I),I=1,8)
1001 FORMAT(1H1,8A10)
PRINT202
202 FORMAT(//,25X,*,VALEURS INITIALES*)
DVS=DTS=DCS=DXI=0.
READ100,AM
READ101,NP
READ101,NV
N=NV+NP
READ101,JDATA
101 FORMAT(I3)
IF (JDATA)1,2,2
2 CONTINUE
DO16 I=1,NV
READ102,T(I),V(I)
V(I)=AM/V(I)
P(I)=0.01
16 CONTINUE
NA=NV+1
DO 160 I=NA,N
READ102,T(I),P(I)
V(I)=0.
160 CONTINUE
GO TO 9
1 READ101,JP
IF(JP)4,5,6
4 READ100,AAANT,BANT,CANT
DO7 I=1,N
READ102,T(I),V(I)
102 FORMAT(10F8.4)
X=AAANT-BANT/(CANT+T(I))
P(I)=10.**(X)
V(I)=AM/V(I)
7 CONTINUE
GO TO 9
5 READ100,AM,AV,BV,CV,EV,FV
DO8 I=1,N
READ100,T(I),P(I)
RO=AV+BV*T(I)+CV*T(I)**2+EV*T(I)**3+FV*T(I)**4
8 V(I)=AM/RO
GO TO 9
6 READ100,AAANT,BANT,CANT
READ100, AV,BV,CV,EV,FV
READ102,TMIN
DO9 I=1,N
T(I)=TMIN+ 5.*FLOAT(I)
RO=AV+BV*T(I)+CV*T(I)**2+FV*T(I)**3+FV*T(I)**4

```



```

X=AAAT-BANT/(CANT+T(I))
P(I)=10.**(X)
V(I)=AM/RO
9 CONTINUE
100 FORMAT(6E12.5)
READ1002,VS,CS,TS,XI
1002 FORMAT(3F8.4,E15.8)
C CALCUL PAR LA FONCTION DE PARTITION
K=0
DO17 I=1,N
T(I)=T(I)+273.16
17 CONTINUE
B=10.**(30.)
.14 SOMP=SOMV=S2XI=S2CS=S2VS=S2TS=SCXI=SVXI=STXI=SVCS=SVTS=SCTS=0.
SOMP=SOMV=SPA I=SPTX=SPVS=SPCS=SVCS=SVTS=SVVS=SPTS=0.
203 FORMAT(/,30X,*VS=*,F8.3,/,30X,*CS=*,F5.3,/,30X,*TS=*,F8.2,/,30
1X,*XI=*,E15.8)
PRINT203,VS,CS,TS,XI
PRINT204,DVS,DCS,DTS,DXI
204 FORMAT(/,15X,*DVS=*,E12.5,15X,*DCS=*,E12.5,15X,*DTS=*,E12.5,15X,
1*DXI=*,E12.5)
25 CONTINUE
TA=0.
IF((VS.LT.0.).OR.(CS.LT.0.).OR.(TS.LT.0.).OR.(XI.LT.0.))GOTO24
20 CONTINUE
TTS=TS
SQP=SQV=0.
DO19 I=1,N
TA=T(I)
TT(I)=T(I)/TS
TO=T(I)/TS
PR=P(I)
PPR=PR
X=VO(TO,VS,TS,CS,PR)
IF(X.GT.3.)GO TO 24
Y=PP(TO,VO,CS,VS,XI)
VCAL(I)=X*VS
PCAL(I)=Y
IF((INV*NP).NE.0) GO TO 23
ECP(I)=ABS((PCAL(I)-P(I))/P(I))
ECV(I)=((VCAL(I)-V(I))/V(I))
GO TO 22
23 CONTINUE
IF(I.GT.NV)GO TO 21
ECP(I)=0.
ECV(I)=ABS((PCAL(I)-V(I))/V(I))
GO TO 22
21 ECV(I)=0.
ECP(I)=ABS((PCAL(I)-P(I))/P(I))
22 CONTINUE
SQP=SQP+ECP(I)**2
SQV=SQV+ECV(I)**2
19 CONTINUE
SQTOT=SQP+SQV
PRINT205,SQP,SQV,SQTOT
205 FORMAT(/,15X,*SQP=*,E12.5,15X,*SQV=*,E12.5,15X,*SQTOT=*,E12.5)
IF((ABS(SQTOT-B)/B).LT.0.0001)GO TO 26
IF(SQTOT.LT.B)GO TO 18

```



```

24 CONTINUE
  XJ=XI-DXI
  CS=CS-DCS
  TS=TS-DTS
  VS=VS-DVS
  DCS=DCS/2.
  DVS=DVS/2.
  DTS=DTS/2.
  DXI=DXI/2.
  XI=XI+DXI
  CS=CS+DCS
  VS=VS+DVS
  TS=TS+DTS
  IF(TA.EQ.0.)GO TO 25
  GO TO 20
18 CONTINUE
  B =AMIN1(B,SQTOT)
  A(2,3)=A(3,1)=A(3,2)=A(3,3)=S(1)=S(2)=S(3)=S(3)=0.
  A(1,1)=A(1,2)=A(1,3)=A(1,3)=A(2,1)=A(2,2)=A(2,3)=A(3,3)=A(1,3)=0.
  DO 13 I=1,N
    TA=T(I)
    TT(I)=T(I)/TS
    TO=T(I)/TS
    PR=P(I)
    PPR=PR
    DPTS=0.
    CALL DEV1(V0,VS,DVVS)
    CALL DERIV1(PP,V0,VS,DPVS)
    CALL DERIV2(PP,V0,CS,DPCS)
    CALL DERIV4(PP,V0,XI,DPXI)
    CALL DEV2(V0,CS,DVCS)
    DPTS=0.
    SOMP=SOMP+PP(TO,V0,CS,VS,XI)-P(I)
    SOMV=SOMV+V0(TO,VS,CS,PR)*VS-V(I)
    DVXJ=0.
    A(1,1)=A(1,1)+DPXI**2
    A(1,2)=A(1,2)+DPXI*DPVS
    A(1,3)=A(1,3)+DPXI*DPVS
    A(2,1)=A(1,2)
    A(2,2)=A(2,2)+DPCS**2+DVCS**2
    A(2,3)=A(2,3)+DPCS*DPVS+DVCS*DVVS
    A(3,1)=A(1,3)
    A(3,2)=A(2,3)
    A(3,3)=A(3,3)+DPVS**2+DVVS**2
    IF(ECP(I).NE.0.)GO TO 27
    PCAL(I)=P(I)
27 CONTINUE
    IF(ECV(I).NE.0.)GO TO 28
    VCAL(I)=V(I)
28 CONTINUE
    S(3)=S(3)+(PCAL(I)-P(I))*DPVS+(VCAL(I)-V(I))*DVVS
    S(2)=S(2)+(PCAL(I)-P(I))*DPCS+(VCAL(I)-V(I))*DVCS
    S(1)=S(1)+(PCAL(I)-P(I))*DPXI+0.
13 CONTINUE
    S(1)=-S(1)
    S(2)=-S(2)
    S(3)=-S(3)
    CALL MATRIX(A,3,S)

```



```
DXI=S(1)
DCS=S(2)
DVS=S(3)
XI=XI+DXI
CS=CS+DCS
VS=VS+DVS
TS=TS+DTS
PRINT201
201 FORMAT(///,2X,*TDEGK*,3X,* PEXP  *,3X,* PCAL  *,3X,*PRECISION*,2
1X,*V CAL*,3X,*V EXP*,3X,*PRECISION*)
DO46 I=1,N
PRINT200,T(I),P(I),PCAL(I),ECP(I),V(I),VCAL(I),ECV(I)
200 FORMAT(//,3X,F5.1,3X,F8.3,3X,F8.3,3X,F8.4,3X,F5.1,3X,F5.1,3X,F8.3)
46 CONTINUE
K=K+1
IF(K.LT.18)GO TO 14
26 CONTINUE
READ101,MARK
IF(MARK.EQ.0)GO TO 15
CALL EXIT
END
```


SUBROUTINE MATRIX (A,N,B)
 DIMENSION IV(3) ,A(3,3) ,B(3)

CE SOUS PROGRAMME RESOUD LE SYSTEME D EQUATIONS LINEAIRES A N INCONNUES DELTA
 $(A(I,J)*DELTA(I))=S(I)$

INVERSION DE MATRICE PAR LA METHODE DE JORDAN.

EN FIN DE CALCUL LES DELTA(I) SOLUTIONS SONT LOCALISES EN B(I).

```

DO 1 J=1,N
1  IV(J)=0
DO 9 I=1,N
    AMAX=0.
    DO 4 J=1,N
        IF (IV(J).EQ.1) GO TO 4
        DO 4 K=1,N
            IF (IV(K).EQ.1) 2,4,10
        2  IF (ABS(AMAX)-ABS(A(J,K))) 3,4,4
        3  IR=J
            IC=K
            AMAX=A(J,K)
        4  CONTINUE
            IV(IC)=IV(IC)+1
            IF (IR.EQ.IC) GO TO 6
            DO 5 L=1,N
                S=A(IR,L)
                A(IR,L)=A(IC,L)
            5  A(IC,L)=S
                S=B(IR)
                B(IR)=B(IC)
                B(IC)=S
        6  A(IC,IC)=1.
            DO 7 L=1,N
        7  A(IC,L)=A(IC,L)/AMAX
                B(IC)=B(IC)/AMAX
            DO 9 M=1,N
                IF (M.EQ.IC) GO TO 9
                S=A(M,IC)
                A(M,IC)=0.
            DO 8 L=1,N
        8  A(M,L)=A(M,L)-A(IC,L)*S
                B(M)=B(M)-B(IC)*S
        9  CONTINUE
    10  RETURN
    END
    
```



```
FUNCTION VO(TO,VS,TS,CS,PR)
PT=(P R *VS**2)/(TS*CS*348.) *1.987/62360.
VT=1.1
R=0.1
10 Y=(1./VT)-((1./VT)**(4./3.))
X=TO/(PT*VT**2+1.)
IF(Y-X) 11,12,12
11 VT=VT+R
IF(VT.GT.3.)GO TO 13
GO TO 10
12 VT=VT-R
R=0.1*R
IF(R.GT.0.0001)GO TO 11
13 CONTINUE
VO=VT
RETURN
END
```

```
FUNCTION PP(TO,VO,CS,VS,XI)
EXTERNAL VO
COMMON/PTT/TTS,PPR
PR=PPR
TS=TTS
VV=VO(TO,VS,TS,CS,PR)
QQ=VS*(EXP(0.0517/(2.*TO**2))+1.107/TO*ALOG(TO)+3.473/TO+5.816*ALOG
1(TO))*(VV**(1./3.))-1.))**((348./VS))**((3.*CS/1.987)*EXP(CS*348./VS*T
2TO*VV*1.987))
PP=62360.*TO*TS/(QQ*XI*2.71828)
PP=-(0.155/TO+3.32*ALOG(TO)-17.45*TO)-(348./(VS*VV)+7.10)
PP=PP*CS*TS
RETURN
END
```



```
SUBROUTINE DERIV1 (PP,VO,A,DPA)
EXTERNAL PP,VO
COMMON/PVO/TO,VS,TS,CS,PR,XI
X=PP(TO,VO,CS,VS,XI)
DA=A/1000.
A=A+DA
VS=A
DELTA2=PP(TO,VO,CS,VS,XI) -X
A=A-DA
VS=A
DPA=DELTA2/DA
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE DERIV2 (PP,VO,A,DPA)
EXTERNAL PP,VO
COMMON/PVO/TO,VS,TS,CS,PR,XI
X=PP(TO,VO,CS,VS,XI)
DA=A/1000.
A=A+DA
CS=A
DELTA2=PP(TO,VO,CS,VS,XI) -X
A=A-DA
CS=A
DPA=DELTA2/DA
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE DERIV4 (PP,VO,A,DPA)
EXTERNAL PP,VO
COMMON/PVO/TO,VS,TS,CS,PR,XI
X=PP(TO,VO,CS,VS,XI)
DA=A/1000.
A=A+DA
XI=A
DELTA2=PP(TO,VO,CS,VS,XI) -X
A=A-DA
XI=A
DPA=DELTA2/DA
RETURN
END
```



```
SUBROUTINE DEV2(V0,A, DVA)
EXTERNAL V0
COMMON/PV0/TO,VS,TS,CS,PR,XI
X= V0(TO,VS,TS,CS,PR)*VS
DA=A/1000.
A=A+DA
CS=A
DELTA2=V0(TO,VS,TS,CS,PR)*VS-X
A=A-DA
CS=A
DVA=DELTA2/DA
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE DEV1(V0,A, DVA)
EXTERNAL V0
COMMON/PV0/TO,VS,TS,CS,PR,XI
X= V0(TO,VS,TS,CS,PR)*VS
DA=A/1000.
A=A+DA
VS=A
DELTA2=V0(TO,VS,TS,CS,PR)*VS-X
A=A-DA
VS=A
DVA=DELTA2/DA
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE DEV3(V0,A, DVA)
EXTERNAL V0
COMMON/PV0/TO,VS,TS,CS,PR,XI
COMMON/PT/TA
X= V0(TO,VS,TS,CS,PR)*VS
DA=A/1000.
A=A+DA
TS=A
TO=TA/TS
DELTA2=V0(TO,VS,TS,CS,PR)*VS-X
A=A-DA
TS=A
DVA=DELTA2/DA
RETURN
END
```


A N N E X E 5

PROGRAMME DE CALCUL DES PROPRIETES DES CORPS PURS A PARTIR

DE TROIS DONNEES EXPERIMENTALES

PROGRAM PREDIC

En utilisant les corrélations définies pour les paramètres caractéristiques du corps pur, nous avons élaboré une méthode de prédiction des propriétés des substances pures ; les paramètres caractéristiques à introduire dans la fonction de partition sont calculés à partir d'un petit nombre de données expérimentales : la température critique, une densité et une tension de vapeur.

Le programme PREDIC utilise les phases de calcul suivantes :

- calcul de T^* à partir de T_c : $T^* = 8,746 T_c$ (Figure 10)
- connaissant T^* , $\tilde{T}$ peut être calculé. v^* est calculé en résolvant l'équation (2,30) compte tenu du volume molaire expérimental
- C^* est calculé par approximations successives en tenant compte de sa relation avec ξ et de la valeur expérimentale de la tension de vapeur (Figure 13).

Les paramètres étant déterminés on calcule les fonctions réduites à partir desquelles les propriétés thermodynamiques sont obtenues.

En lecture, il faut fournir au programme, une carte titre, la température critique en degrés Kelvin, un volume molaire et la température associée,

une tension de vapeur et la température associée et la liste des températures à étudier précédées de leur nombre. La variable MARK décide de l'arrêt ou de la reprise du calcul pour une nouvelle substance.

Nomenclature des principales variables

TS, VS, CS, XI	Paramètres caractéristiques
UCAL, PCAL, VCAL	Propriétés calculées

```
PROGRAM PREDIC(INPUT,OUTPUT,TAPE5=INPUT,TAPE6=OUTPUT)
  DIMENSION TITRE(100),TT(100),WT(100),F(100),UCAL(100),VCAL(100),
  1UTC(100),T(100),PCAL(100)
  COMMON/QQ/VS,CS
  EXTERNAL V
  2 CONTINUE
1002 FORMAT(8A10)
  READ1002,(TITRE(I),I=1,8)
  PRINT1001,(TITRE(I),I=1,8)
1001 FORMAT(1H1,8A10)
  READ100,TC
  READ100,TVD,VD
  READ100,TPD,PD
  100 FORMAT(2F8.4)
  TS=TC*8.746
C   CALCUL DE VS
  TO=TVD/TS
  VS=VD/V(TO)
C   CALCUL DE CS
  R=62360.
  TO=TPD/TS
  CS=0.0001
  RR=1.
  4 XI=R*TPD/(Q(TO,V)*1./(PD*2.71828))
  Z=1.150*ALOG10(XI)-0.827
  IF(CS-Z)3,3,6
  3 CS=CS+RR
  GO TO 4
  6 CS=CS-RR
  RR=0.1*RR
  CS=CS+RR
  IF(RR.LT.0.0001)GO TO 7
  GO TO 4
  7 CONTINUE
  READ1000,N
  PRINT200,CS,VS,TS,XI
  200 FORMAT(//20X,*CS= *,F8.3,//20X,*VS= *,F8.3,//20X,*TS= *,F8.3,
  1//20X,*XI=*,E15.8)
  PRINT202
  202 FORMAT(//50X,*GRANDEURS  CALCULEES*,//20X,*VOLUME *,13X,*ENERGIE
  1DE COHESION *,15X,*TEMPERATURE*,15X,*PRESSIONS*)
  DO5 I=1,N
  READ100,T(I)
  TO=T(I)/TS
  VCAL(I)=V(TO)*VS
  PCAL(I)=R*T(I)/(Q(TO,V)*XI*EXP(1.))
  WT(I)=V(TO)
  F(I)=0.155*TS/T(I)+3.32*ALOG(T(I)/TS)-17.45*T(I)/TS
  UTC(I)=-F(I)-(348./(VS*WT(I))+7.10)
  UCAL(I)=UTC(I)*TS*CS
  PRINT201,VCAL(I),UCAL(I),T(I),PCAL(I)
  201 FORMAT(/20X,F8.3,20X,F9.3,20X,F8.2,20X,F8.2)
  5 CONTINUE
  READ1000,MARK
  1000 FORMAT(I3)
  IF(MARK.GT.0)GO TO 9
  GO TO 2
```


9 CALL EXIT
END

```
FUNCTION V(TO)
R=0.1
VT=1.1
5 VT=VT+R
3 Y=1./VT-1./(VT**(4./3.))
IF(TO-Y)5,5,6
5 VT=VT-R
R=0.1*R
VT=VT+R
IF(R.GT.0.00001)GO TO 3
V=VT
RETURN
END
```

```
FUNCTION Q(TO,V)
EXTERNAL V
COMMON/QQ/VS,CS
VV=V(TO)
Q=VS*(EXP(0.0517/(2.*TO**2))+1.127/TO*ALOG(TO)+3.473/TO+5.816*ALOG
1(TO))*(VV**(1./3.)-1.)*(348./VS)**(3.*CS/1.987)*EXP(CS*348./(VS*T
2TO*VV*1.987))
RETURN
END
```


A N N E X E 6

PROGRAMME DE CALCUL DES PROPRIETES D'EXCES DES MELANGES BINAIRES PAR APPLICATION

DE LA FONCTION DE PARTITION CONFIGURATIONNELLE

PROGRAM MIXTURE

Ce programme calcule toutes les quantités caractéristiques des constituants des mélanges à partir des paramètres universels des groupes notés dans le Tableau II. Il détermine de plus les propriétés d'excès calculées à l'aide de la fonction de partition. Les sous-programmes auxquels il fait appel, lui permettent de définir ces grandeurs de manière à les comparer aux grandeurs expérimentales qui sont lues afin de déterminer au mieux le paramètre $f_{\alpha/\beta}$ (formules 2,54 et 2,57). La méthode d'optimisation est celle décrite en annexe.

SUBROUTINE CALPARA

Calcul des paramètres caractéristiques en mélange à l'aide des formules (2,59) et (2,60), calcul des propriétés d'excès.

SUBROUTINE DERIV

Calcul des dérivées numériques de fonctions d'excès par rapport au paramètre à optimiser.

SUBROUTINE FONCTI

Calcul des propriétés des corps purs à partir des fonctions universelles réduites.

FUNCTION GAM

Calcul des coefficients d'activité du corps le plus lourd dans le mélange binaire.

FUNCTION VO(TO)

Calcul du volume réduit connaissant la température réduite (équation 2,30)

Nomenclature des principales variables

MIXTURE

SIGS, EPS	Paramètres caractéristiques des groupes σ_{jj}^* et ε_{jj}^*
POTION(J)	Potentiel d'ionisation du groupe j
AN(J,I)	Nombre de groupes de nature j dans la molécule de nature i
TSP, VSP, CSP	Paramètres caractéristiques du corps pur
ANT(I)	Nombre total de groupes de la molécule i
X, H, G, W	Propriétés d'excès (chaleur de mélange, enthalpie libre et volume d'excès) à la concentration X
SIG(J,I)	Paramètre caractéristique de taille du groupe j au sein de la molécule i dans le corps pur i

CALPARA

ASP(I)	Surface latérale maximum calculée par $ASP(I) = \sum_i AN(J,I) \times SIG(J,I)^2$
TS, VS, ASM	Température, volume et surface caractéristiques en mélange

FUNCTION VO(TO)

Calcul du volume réduit connaissant la température réduite (équation 2,30)

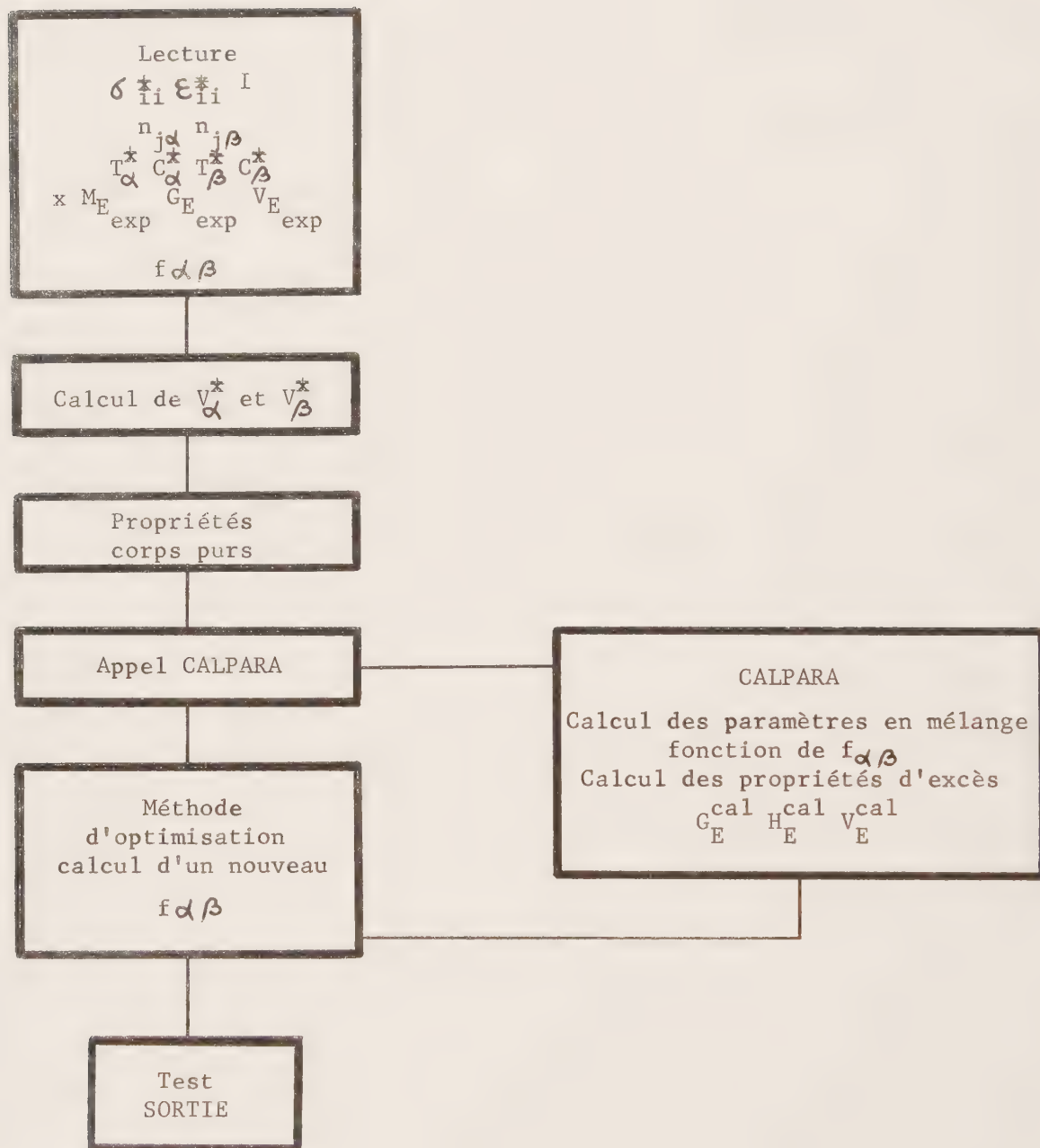
Nomenclature des principales variables

MIXTURE

SIGS, EPS	Paramètres caractéristiques des groupes σ_{jj}^* et ϵ_{jj}^*
POTION(J)	Potentiel d'ionisation du groupe j
AN(J,I)	Nombre de groupes de nature j dans la molécule de nature i
TSP, VSP, CSP	Paramètres caractéristiques du corps pur
ANT(I)	Nombre total de groupes de la molécule i
X, H, G, W	Propriétés d'excès (chaleur de mélange, énergie libre et volume d'excès) à la concentration X
SIG(J,I)	Paramètre caractéristique de taille du groupe j au sein de la molécule i dans le corps pur i

CALPARA

ASP(I)	Surface latérale maximum calculée par $ASP(I) = \sum_i AN(J,I) \times SIG(J,I)^2$
TS, VS, ASM	Température, volume et surface caractéristique en mélange



[illegible]


```

PP=1.
PP=5.
PP=10.
7 CONTINUE
SQV=SQH=SQG=SQ=J.
SQ=S2H=S2G=S2V=S1H=S1V=S1G=0.
DO2 J=1,NEXF
X1=X(J)
CALL CALPARA(X1,PP,R)
SQG=SQG+(1.-AE/G(J))**2
SQH=SQH+(1.-UE/H(J))**2
SQV=SQV+(1.-VE/W(J))**2
CALL DERIV(DGDN,DHDN,DVDN,X1, PP)
S1H=S1H+(H(J)-UE)*DHDN
S1G=S1G+(G(J)-AE)*DGDN
S1V=S1V+(W(J)-VE)*DVDN
S2V=S2V+DVDN**2
S2G=S2G+DGDN**2
S2H=S2H+DHDN**2
IF(W(1).EQ.1..AND.W(2).EQ.1.)S1V=S2V=DVDN=DVDR=SQV=0.
IF(G(1).EQ.1..AND.G(2).EQ.1.)S1G=S2G=DGDN=DGDR=SQG=0.
IF(H(1).EQ.1..AND.H(2).EQ.1.)S1H=S2H=DHDN=DHDR=SQH=0.
SQ=SQV+SQH+SQG
IF(L.EQ.J) GO TO 2
GAMMA=GAM(X1)
PRINT200,X1,AE,G(J),UE,H(J),VE,W(J),GAMMA
200 FORMAT(10X,F5.3,4(8X,F8.1),2(8X,F8.3),10X,F8.5)
2 CONTINUE
206 FORMAT(/,10X,*SQ=*,E15.8,10X,*R=*,F8.3,10X,*,*P=*,E15.8)
IF(L.EQ.1)GO TO 5
IF(ABS(SQ-B)/B.LT.0.00011)GO TO 5
IF(SQ.GT.B) GO TO 3
DELTAF=- (S1H+S1V+S1G)/(S2H+S2V+S2G)
4 PP=PP+DELTAF
B=AMIN1(B,SQ)
GO TO 7
3 PP=PP-DELTAF
DELTAF=DELTAF/2.
GO TO 4
5 CONTINUE
L=L+1
IF(L.EQ.1) GO TO 7
PRINT206,SQ,PP,R
201 FORMAT(12X,*X*,10X,*GECAL*,10X,*GEEXP*,10X,*HECAL*,10X,*HEEXP*,10X,*VE
1,*VEGAL*,10X,*VEEXP*)
FN(1)=FN(1)/P(1)
FN(2)=FN(2)/P(2)
PRINT202,FN(1),FN(2),PP
202 FORMAT(40X,*NOMBRE DE SITES EN CONTACT*,/,10X,*1.1*,E12.5,10X,*2.2*,
1*,E12.5,10X,*1.2*,E12.5 )
100 FORMAT(3F8.3)
101 FORMAT(I3)
102 FORMAT(4F8.3)
208 FORMAT(8A10)
READ101,MARK
IF(MARK.EQ.())GO TO 6
CALL EXIT
END

```



```

SUBROUTINE CALFAPA(X1,P,R)
COMMON/IH/SIG(10,2),EPS(10)
DIMENSION ASP(2)
DIMENSION ASM(10)
DIMENSION TS(2),VS(2),AA(2),VV(2),UU(2)
COMMON/E/UE,AE,VE, FN(2)
COMMON/PF/ T
COMMON/P/TSP(2),VSP(2),CSP(2),ANT(2),AP(2),VP(2),UP(2),AN(10,2)
EXTERNAL VO
COMMON /GUS/SIGS(10),POTION(10)
DIMENSION SIGM(10,2)
X2=1.-X1
DO1 I=1,2
R1=0.
ASP(I)=0.
DO3J=1,10
ASP(I)=ASP(I)+AN(J,I)*SIG(J,I)**2
DO3K=1,10
AK12=(2.*(POTION(J)*POTION(K))**0.5/(POTION(J)+POTION(K)))*64.*
1 (SIGS(J)*SIGS(K))**3/(SIGS(J)+SIGS(K))**6.
R1=R1+1./(ANT(1)*ANT(2))*(AN(J,1)*AN(K,2))*(EPS(J)*EPS(K))**0.5
1 *AK12
3 CONTINUE
1 CONTINUE
X=X1
X1=X1*ASP(1)/(X1*ASP(1)+X2*ASP(2))
X2=1.-X1
TS(1)=X1*TSP(1)*VSP(1)**(2./3.)/ASP(1)+X2*R1*P
TS(2)=X2*TSP(2)*VSP(2)**(2./3.)/ASP(2)+X1*R1*P
DO6 I=1,2
VS(I)=0.
ASM(I)=0.
DO4 J=1,10
SIGM(J,I)=X1*SIG(J,1)+X2*SIG(J,2)
VS(I)=VS(I)+AN(J,I)*SIGM(J,I)**3
ASM(I)=ASM(I)+AN(J,I)*SIGM(J,I)**2
4 CONTINUE
6 CONTINUE
X1=X
X2=1.-X1
DO2 I=1,2
FN(I) =TSP(I)*VSP(I)**(2./3.)/ASP(I)
TS(I)=TS(I)*ASM(I)/VS(I)**(2./3.)
CE=CSP(I)
VR=VS(I)
TE=TS(I)
CALL FONCTI(TE,VR,CE,A,U,V)
AA(I)=A
UU(I)=U
VV(I)=V
2 CONTINUE
SE=2.*X1*ALOG(FN (1)/(X1*FN (1)+X2*FN (2)))+2.*X2*ALOG(FN (2)/
1 (X1*FN (1)+X2*FN (2)))
AE=X1*(AP(1)-AA(1))+(1.-X1)*(AP(2)-AA(2))
VE=X1*(VP(1)-VV(1))+(1.-X1)*(VP(2)-VV(2))
UE=X1*(UP(1)-UU(1))+(1.-X1)*(UP(2)-UU(2))
200 FORMAT(10X,*TSM1=*,F8.1,10X,*TSM2=*,F8.1,10X,*VSM1=*,F8.1,10X,

```


1*VSM2=*,F8.1)

RETURN

END


```
SUBROUTINE DERIV(DGDN,DHDN,DVDN,X1,FNM)
COMMON/00/R
COMMON/PF/ T
COMMON/E/UE,AE,VE, FN(2)
COMMON/P/TSP(2),VSP(2),CSP(2),AN(2),AP(2),VP(2),UP(2)
Z=AE
ZZ=VE
ZZZ=UE
FNM=FNM+0.01
CALL CALPARA(X1,FNM,R)
DGDN=-100.*(AE-Z)
DHDN=-100.*(UE-ZZZ)
DVDN=-100.*(VE-ZZ)
FNM=FNM-0.01
AE=Z
VE=ZZ
UE=ZZZ
RETURN
END
```


SUBROUTINE FONCTI (TE,VE,CE,A,U,V)

EXTERNAL VO

COMMON/PF/ T

TR=T/TE

F1T=0.0259/TR**2+1.107/TR*ALOG(TR)+3.473/TR+5.816*ALOG(TR)

F=0.155/TR+3.32*ALOG(TR)-17.45*TR

V=VO(TR)*VE

U=(-F-(348./V+7.10))*TE*CE

VV=VO(TR)

A=-1.987*T*ALOG(VE)-3.*CE*T*(F1T+348./VE*ALOG(VV**(1./3.))-1.))-CE*

1TE*348./V

RETURN

END


```
FUNCTION GAM(X1)
COMMON/IH/SIG(1),2),EPS(10)
COMMON/P/TSP(2),VSP(2),CSP(2),ANT(2),AP(2),VP(2),UP(2),AN(10,2)
COMMON/00/R
COMMON/O/PP
COMMON/E/UE,AE,VE,      FN(2)
COMMON/PF/ T
X1=X1+0.01
CALL CALPARA (X1,PP,R)
Z=AE
X1=X1-0.01
CALL CALPARA (X1,PP,R)
ALF=(Z-AE)*100.
GAM=EXP((AE+(1.-X1)*ALF)/(1.987*T))
RETURN
END
```



```
FUNCTION VO(TO)
  R=0.1
  VT=1.1
6  VT=VT+R
  IF(VT.GT.10.)GO TO 4
3  Y=1./VT-1./(VT**(4./3.))
  IF(TO-Y)5,5,6
5  VT=VT-R
  R=0.1*R
  VT=VT+R
  IF(R.GT.0.00001)GO TO 3
  VO=VT
  GO TO 2
4  CONTINUE
  PRINT100
100 FORMAT(10X,* ATTENTION YA UNE ERREUR *)
2  CONTINUE
  RETURN
END
```


A N N E X E 7

CALCUL DE L'ENTHALPIE LIBRE D'EXCES ET DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DES SOLUTIONS

DE PARAFFINES LOURDES DANS LES HYDROCARBURES

1. - Détermination des paramètres des corps purs

Les solvants aromatiques ont été étudiés dans le cadre de la représentation des propriétés du corps pur. Leurs paramètres caractéristiques sont parfaitement connus. En ce qui concerne les paraffines linéaires lourdes, dont les données expérimentales sont insuffisantes, nous utilisons les paramètres universels de groupes et les relations entre grandeurs caractéristiques. En appliquant la relation (2,37) pour le tétracosane :

$$\sigma_{\text{CH}_2 \text{ C}_{24}} = \frac{1}{24} (2 \sigma_{\text{CH}_2 \text{ CH}_3}^* + 22 \sigma_{\text{CH}_2 \text{ CH}_2}^*)$$

$$\sigma_{\text{CH}_3 \text{ C}_{24}} = \frac{1}{24} (2 \sigma_{\text{CH}_3 \text{ CH}_3}^* + 22 \sigma_{\text{CH}_2 \text{ CH}_3}^*)$$

Le volume caractéristique se calcule par :

$$v^* = 2 \sigma_{\text{CH}_3 \text{ C}_{24}}^3 + 22 \sigma_{\text{CH}_2 \text{ C}_{24}}^3$$

et, de même, le rapport de la surface latérale libre maximale à la surface latérale libre minimale :

$$\frac{S_{\text{max}}}{S_{\text{min}}} = \frac{2 \times \sigma_{\text{CH}_3 \text{ C}_{24}}^2 + 22 \sigma_{\text{CH}_2 \text{ C}_{24}}^2}{(v_{\text{C}_{24}}^*)^{2/3}}$$

En appliquant la formule (2,50), nous calculons $T_{C_{24}}^*$ connaissant $\varepsilon_{C_{24}}^T$ ce dernier peut se tirer simplement de la Figure 14 puisque la limite est pratiquement atteinte à partir du tridécane.

On trouve pour les paramètres caractéristiques :

$$T_{C_{24}}^* = 7400 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$v_{C_{24}}^* = 369,8 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

2. - Coefficients d'activité à dilution infinie

Les paramètres C^* et $f_{\alpha/\beta}$ liés à la forme de la molécule de tétracosane et au contact moléculaire paraffine-solvant, déterminent la forme de la courbe d'enthalpie libre d'excès. La Figure A.2 montre les formes de G_E obtenues pour différents couples C^* et $f_{\alpha/\beta}$ dans le cas du mélange tétracosane-benzène. Le choix de ces paramètres est guidé par les valeurs des coefficients d'activité mesurés dans notre partie expérimentale. En effet, au-dessus de la température présumée de la seconde transition, la phase solide est connue et les coefficients d'activité ne sont pas entachés d'erreur due à la chaleur de cristallisation des cristaux qui se forment.

D'un autre côté, les coefficients d'activité à dilution infinie des solvants dans les paraffines étudiées, aux températures très légèrement supérieures à leur température de fusion sont facilement mesurables par chromatographie en phase gazeuse. Ces quantités que nous avons notées dans la littérature ou le cas échéant mesurées, complètent le jeu de données de propriétés des mélanges nécessaire à la détermination des paramètres.

Comme le montre la Figure A.1, la courbe d'enthalpie libre d'excès du mélange benzène-tétracosane le long de la courbe de cristallisation est déterminé

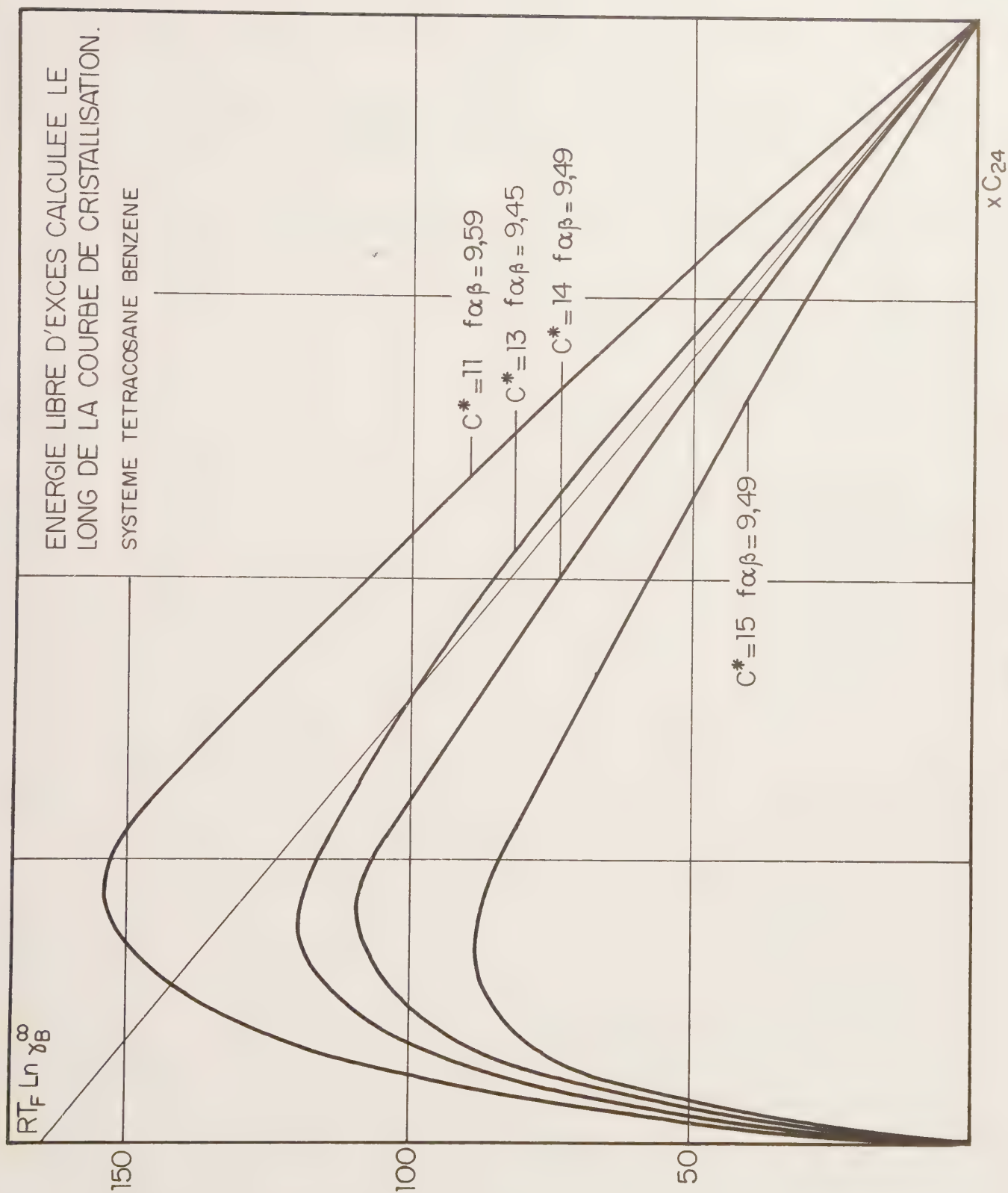


FIGURE A-1

en tenant compte du coefficient d'activité du benzène mesuré par chromatographie. Les coefficients d'activité se calculent à partir de la formule (1,12).

Le Tableau VIII donne les différentes caractéristiques des courbes d'enthalpie libre d'exçès déterminées pour chaque système.

TABLEAU VIII

Paraffine	Solvant	Température °C	$\gamma^{\infty}_{\text{solvant}}$	$C^*_{\text{Paraf.}}$	f	Source γ^{∞}
Tétracosane	Benzène	50	0,77	14	9,49	(13)
Octocosane	Benzène	65	0,68	15	9,50	(13)
Dotriacontane	Benzène	75	0,60	16	9,73	(13)
Hexatriacontane	Benzène	80	0,50	19	9,2	Estimation
Tétracosane	Toluène	50	0,68	14	10,86	Mesure chromatographique
Octacosane	Toluène	65	0,73	15	10,25	Mesure chromatographique
Tétracosane	Ethylbenzène	75	0,71	14	11,23	Mesure chromatographique

A N N E X E 8

PROGRAMME DE CALCUL DES ENTHALPIES ET TEMPERATURES DE TRANSITION

A PARTIR DE COURBES THEORIQUES DE COEFFICIENTS D'ACTIVITE

PROGRAM TRANSIT

Ce programme calcule les coefficients d'activité de la paraffine le long de la courbe de cristallisation en tenant compte d'une transition dont il cherche la température et l'enthalpie de manière à s'accorder au mieux avec la courbe de γ théoriques (calculés en annexe 7).

Son principe utilise la méthode d'optimisation décrite en annexe. Le sous-programme CALGAM permet de calculer les coefficients d'activité de la paraffine compte tenu des grandeurs caractéristiques de la transition H3 et TT.

La fonction ACT calcule l'activité de la paraffine compte tenu de la formule (5,9).

Nomenclature des principales variables

AMPAR, AMSOLV	Masses moléculaires de la paraffine et du solvant
HFUS, TFUS	Enthalpie et température de fusion de la paraffine à son point de fusion normal
HTRANS, TTRANS	Enthalpie de fusion de la paraffine après la première transition et température de transition
ALF0, ALF1, ALF2	Coefficients du développement de l'enthalpie HFUS
BET0, BET1, BET2	Coefficients du développement de l'enthalpie HTRANS
H3, TT	Enthalpie de fusion de la paraffine après la deuxième transition et température de la deuxième transition
GAMTHE et GAMCAL	sont les coefficients d'activité théoriques et calculés


```
PROGRAM TRANSIT(INPUT,OUTPUT)
DIMENSION GA(20),GB(20),DERHT(20),DERTT(20)
DIMENSION A(2,2),S(2)
DIMENSION TITRE(8)
COMMON/GP/AMPAR,AMSOLV,HFUS,TFUS,TTRANS
COMMON/HP/ ALF0,ALF1,ALF2,BET0,BET1,BET2
  DIMENSION GAMTHE(20),      GAMCAL(20)
COMMON/EXP/T(20),X(20)
DIMENSION G(20),DERH(20),DERT(20)
COMMON/MAR/L
22 CONTINUE
  L=0
  READ100,(TITRE(I),I=1,8)
100 FORMAT(8A10)
  READ101,AMPAR,AMSOLV
  READ101,HFUS,TFUS,TTRANS,HTRANS
  PRINT200,(TITRE(I),I=1,8)
  READ104,ALF0,ALF1,ALF2
  READ104,BET0,BET1,BET2
  DO6 I=1,20
  READ101,TEXP,XEXP
  TEXP=TEXP+273.1
  X(I)=XEXP
  T(I)=TEXP
  6 CONTINUE
  DO3 I=1,20
  READ101,GAMTHE(I)
  3 CONTINUE
102 FORMAT(I1)
104 FORMAT(4 E15.8)
101 FORMAT(5F8.3)
200 FORMAT(1H1,8A10)
  H3=30000.
  TT=320.
  B=1000000.
  8 CONTINUE
  PRINT201,HFUS,TFUS,HTRANS,TTRANS
  PRINT 220,TT,H3
  A(1,1)=A(1,2)=A(2,1)=A(2,2)=S(1)=S(2)=0.
  SQ=0.
  CALL CALGAM (H3,TT,GAMCAL)
  DO1 I=1,20
  SQ=SQ+(GAMTHE(I)-GAMCAL(I))**2
  1 CONTINUE
  PRINT210,SQ
210 FORMAT(10X,* SQ=*,E15.8)
  IF (ABS(SQ-B)/B.LT.0.001) GO TO 10
  IF (TT.LT.T(20))GO TO 9
  IF (H3.LT.0.) GO TO 9
  IF (SQ.GT.B) GO TO 9
  B=AMIN1(B,SQ)
  H3=H3+100.
  CALL CALGAM (H3,TT,G)
  H3=H3-100.
  DO2 I=1,20
  DERH(I)=(GAMCAL(I)-G(I))/100.
  2 CONTINUE
```



```

TT=TT+1.
CALL CALGAM (H3,TT,G)
TT=TT-1.
DO4 I=1,20
  DERT(I)=(GAMCAL(I)-G(I))
4 CONTINUE
  DO7 I=1,20
    A(1,1)=A(1,1)+DERH(I)**2
    A(1,2)=A(1,2)+DERH(I)*DERT(I)
    A(2,1)=A(1,2)
    A(2,2)=A(2,2)+DERT(I)**2
    S(1)=S(1)+(GAMTHE(I)-GAMCAL(I))*DERH(I)
    S(2)=S(2)+(GAMTHE(I)-GAMCAL(I))*DERT(I)
7 CONTINUE
  CALL MATRIX (A,2,S)
  S(2)=-S(2)
  S(1)=-S(1)
  DH=S(1)
  DT=S(2)
  H3=H3+DH
  TT=TT+DT
  GO TO 8
9 CONTINUE
  H3=H3-DH
  TT=TT-DT
  DH=DH/2.
  DT=DT/2.
  TT=TT+DT
  H3=H3+DH
  GO TO 8
10 CONTINUE
220 FORMAT(///,10X,* 2EME TRANSITION A T=*,F8.2,*DEG K*,5X,*ENTHALPI
1E DE FUSION *,F8.1,*CAL/MOLE*)
201 FORMAT(20X,*CHALEUR DE FUSION *,F8.1,*CAL/MOLE*,10X,*TEMPERATURE
1 DE FUSION *,F8.3,*DEGRES K*,///,20X,*CHALEUR DE TRANSITION*,F8.1,
1*CAL/MOLE*,10X,*TEMPERATURE DE TRANSITION*,F8.3,*DEGRES K*)
  PRINT202
202 FORMAT(30X,46(1H*))
  PRINT 205
205 FORMAT(/,30X,1H*,3X,*T*,4X,1H*,2X,*XMOL*,2X,1H*,2X,*XPDS*,2X,1H*,2X,*XPD
1X,*XPI*,3X,1H*,2X,*GAMMA*,X,1H*)
  PRINT204
204 FORMAT(30X,1H*,8X,1H*,4(8X,1H*))
  L=1
  CALL CALGAM(H3,TT,G)
  PRINT202
  READ102,MARK
  IF(MARK.NE.0)GO TO 22
  CALL EXIT
  END

```



```

SUBROUTINE CALGAM (H3,TT,GAMCAL)
EXTERNAL ACT
COMMON/HP/ ALF0,ALF1,ALF2,BET0,BET1,BET2
COMMON/MAR/L
COMMON/EXP/T(20),X(20)
DIMENSION GAMCAL(20)
COMMON/GP/AMPAR,AMSOLV,HFUS,TFUS,TTRANS
DO1 I=1,20
  XEXP=X(I)
  TEXP=T(I)
  XMOL=XEXP/AMPAR/(XEXP/AMPAR+(1.-XEXP)/AMSOLV)
  IF (TEXP.LT.TTRANS)GOTO3
  Y=ALOG(XMOL)+ACT(ALF0,ALF1,ALF2,TFUS, TEXP )-ACT(ALF0,ALF1,ALF2,
1TFUS,TFUS)
  GO TO 4
3 CONTINUE
  IF (TEXP.LT.TT ) GO TO 22
  Y=ALOG(XMOL)+ACT(ALF0,ALF1,ALF2,TFUS,TTRANS)-ACT(ALF0,ALF1,ALF2,
1TFUS,TFUS)+ACT(BET0,BET1,BET2,TFUS,TEXP)-ACT(BET0,BET1,BET2,
1TFUS,TTRANS)
  GO TO 4
22 CONTINUE
  Y=ALOG(XMOL)+ACT(ALF0,ALF1,ALF2,TFUS,TTRANS)-ACT(ALF0,ALF1,ALF2,
1TFUS,TFUS)+ACT(BET0,BET1,BET2,TFUS,TT )-ACT(BET0,BET1,BET2,
1TFUS,TTRANS)
  Y=Y-H3/1.987*(1./TT -1./TEXP)
4 CONTINUE
  Y=-Y
  GAMMA=EXP(Y)
  Z=EXP(Y)*XMOL
  YPOI=Z*AMPAR/(Z*AMPAR+(1.-Z)*AMSOLV)
  GAMCAL(I)=GAMMA
  IF (I.NE.1)GO TO 5
  PRINT203,TEXP,XMOL,XEXP,YPOI,GAMMA
  PRINT 204
203 FORMAT(30X,1H*,F8.2,1H*,4(F8.5,1H*))
204 FORMAT(30X,1H*,8X,1H*,4(8X,1H*))
5 CONTINUE
1 CONTINUE
  RETURN
  END

```

```

FUNCTION ACT(A,B,C,TFUS,TEXP)
T=TEXP-TFUS
  ACT=A/(T+TFUS)+B*(ALOG(T+TFUS)+TFUS/(T+TFUS))+C*(T-2.*TFUS*ALOG
1(T+TFUS)-TFUS**2/(T+TFUS) )
  ACT=ACT/1.987
  RETURN
  END

```


A N N E X E 9

CONSTRUCTION ET UTILISATION D'UN APPAREIL DE PURIFICATION PAR FUSION DE ZONE

Les paraffines qui sont à notre disposition contiennent une petite fraction (3 à 5 % poids) d'impuretés diverses. Afin d'améliorer la qualité des produits employés nous avons construit et utilisé un appareil de purification par fusion de zone.

Principe

On déplace lentement une zone liquide étroite d'une extrémité à l'autre d'un barreau de produit à purifier. Les impuretés plus solubles dans le produit liquide que dans le produit solide s'accumulent dans la zone liquide qui les draine vers la partie solidifiée en dernier ; au contraire, les impuretés plus solubles dans le produit solide que dans le liquide migrent vers la partie du barreau solidifiée en premier. L'opération peut être répétée. Au bout d'un certain nombre de passages, la concentration en impuretés le long du barreau est variable. Suivant la nature des impuretés, c'est le milieu ou l'une des zones extrêmes du barreau qui contient le produit le plus pur.

Fonctionnement

La Figure A.2 représente les principaux organes du montage. Le produit est contenu dans un tube de verre (1) qui passe dans les orifices ménagés dans les ailettes (2). Les ailettes appartenant au circuit chaud et au circuit froid sont disposées de manière à ce qu'une zone fondue par une ailette chaude soit ensuite cristallisée par une ailette froide. De cette façon plusieurs passages peuvent être réalisés en une seule opération. Le circuit chaud est maintenu à une température telle que le produit contenu dans (1) soit fondu lorsqu'il

passé à la hauteur d'une ailette chaude. Le réglage suivant les produits, de la largeur de la zone fondue, s'effectue en ajustant la tension aux bornes de la résistance chauffante. Le circuit réfrigérant a pour but de solidifier le barreau de produit. Le mouvement du tube (1) doit être très lent pour que l'équilibre diffusionnel puisse s'établir. Ceci peut s'obtenir de différentes manières ; nous avons choisi l'écoulement d'un liquide dont le débit est limité par une grande perte de charge constituée par un tube capillaire. Le niveau du liquide monte dans le récipient (3). Le flotteur (4) commande le mouvement du tube (1). Celui-ci est rempli de manière à ce que tout le produit soit solide hors du dispositif (6), lorsque le flotteur (4) se trouve en haut du récipient. Le siphon (5) s'amorce alors et le tube (1) revient rapidement à sa position de départ. Le cycle peut être à nouveau repris, ce qui permet sans manipulation, un grand nombre de passages.

Résultats obtenus

Nous avons utilisé cet appareillage pour purifier les échantillons de paraffines à chaîne droite fondant aux environs de 60 °C. Les puretés avant et après purification ont été mesurées par les laboratoires d'analyses de l'Institut Français du Pétrole. A titre d'exemple, nous donnons les résultats obtenus sur le n-dotriacontane ($n\text{C}_{32}$). Le barreau est découpé en trois tronçons qui ont été analysés séparément.

$n\text{C}_{32}$ - Masse moléculaire : 450 g - Analyse spectrométrie de masse

Avant purification

Pics moléculaires à 450 et 554

Après purification

Premier tronçon : pur, pic moléculaire à 450

Second tronçon : pur, pic moléculaire à 450

Troisième tronçon:impur, pics moléculaires à 450 et 554

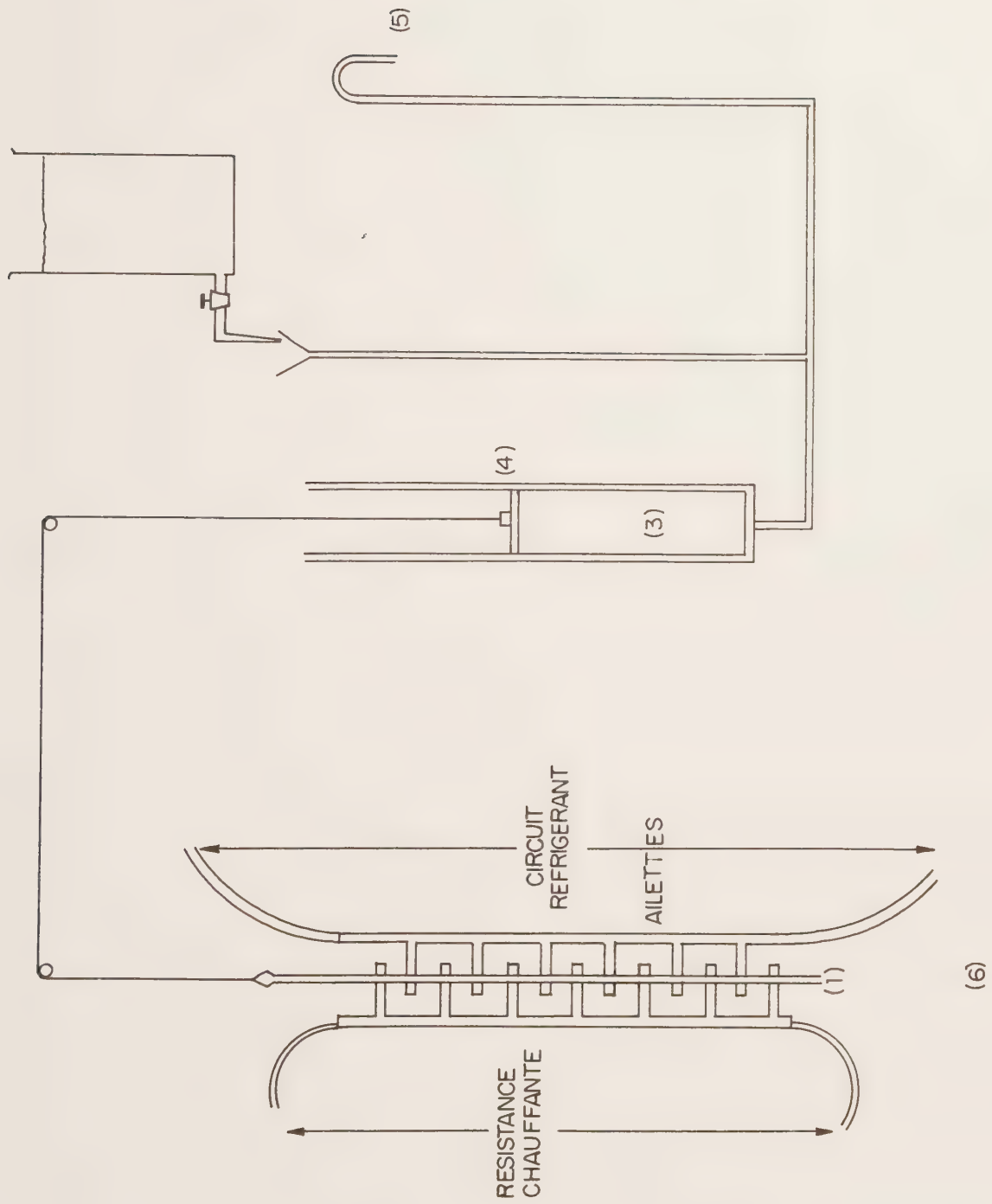


FIGURE A-2

L'appareil que nous venons de décrire est applicable à tous les corps ayant leur point de fusion proche de la température ambiante. La pureté obtenue est correcte pour les usages que nous voulons faire des paraffines. D'autre part, avec un nombre de passages suffisant, le rendement en produit est intéressant.

A N N E X E 1 0

TABLEAUX DE CHIFFRES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

SYSTEMES BINAIRES - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Symboles

T	Température en °K
XMOL	Concentration molaire en paraffine
XPDS	Concentration pondérale en paraffine
XPI	Concentration correspondant à la solution idéale
GAMMA	Coefficient d'activité de la paraffine calculé compte tenu de la transition mise en évidence au Chapitre V

TETRACOSANE - TOLUENE					TETRACOSANE - BENZENE				
T	XMOL	XPDS	XPI	GAMMA	T	XMOL	XPDS	XPI	GAMMA
322, 10	0, 894	0, 969	0, 969	1, 003	322, 20	0, 903	0, 976	0, 975	0, 999
320, 30	0, 788	0, 932	0, 925	0, 977	321, 00	0, 833	0, 956	0, 954	0, 991
318, 70	0, 707	0, 899	0, 875	0, 926	317, 50	0, 643	0, 887	0, 857	0, 900
315, 90	0, 553	0, 820	0, 780	0, 888	314, 90	0, 524	0, 827	0, 775	0, 845
313, 00	0, 426	0, 732	0, 663	0, 819	310, 60	0, 357	0, 707	0, 612	0, 747
311, 20	0, 355	0, 670	0, 571	0, 747	306, 30	0, 230	0, 565	0, 370	0, 519
309, 80	0, 303	0, 616	0, 501	0, 706	302, 80	0, 152	0, 439	0, 220	0, 400
307, 40	0, 236	0, 532	0, 390	0, 627	299, 40	0, 092	0, 306	0, 123	0, 340
304, 20	0, 176	0, 440	0, 265	0, 507	295, 30	0, 050	0, 186	0, 057	0, 275
302, 50	0, 149	0, 393	0, 211	0, 454	293, 80	0, 040	0, 153	0, 042	0, 253
300, 60	0, 123	0, 342	0, 162	0, 404	292, 20	0, 027	0, 110	0, 030	0, 262
298, 80	0, 101	0, 293	0, 124	0, 367	290, 90	0, 021	0, 085	0, 023	0, 264
296, 10	0, 072	0, 224	0, 082	0, 326	289, 20	0, 015	0, 063	0, 016	0, 253
294, 30	0, 057	0, 184	0, 061	0, 303	287, 10	0, 012	0, 050	0, 010	0, 206
292, 20	0, 044	0, 145	0, 043	0, 277	286, 00	0, 010	0, 043	0, 008	0, 187
291, 70	0, 041	0, 136	0, 040	0, 273	283, 30	0, 007	0, 031	0, 004	0, 147
290, 40	0, 034	0, 116	0, 032	0, 259	282, 90	0, 007	0, 029	0, 004	0, 141
289, 20	0, 028	0, 098	0, 026	0, 252	281, 50	0, 005	0, 024	0, 003	0, 125
288, 10	0, 024	0, 083	0, 021	0, 248	279, 50	0, 004	0, 018	0, 002	0, 109
286, 30	0, 017	0, 060	0, 015	0, 253	278, 40	0, 003	0, 015	0, 001	0, 102

TETRACOSANE - ETHYLBENZENE					TETRACOSANE - DODECYLBENZENE				
T	XMOL	XPDS	XPI	GAMMA	T	XMOL	XPDS	XPI	GAMMA
321,30	0,851	0,948	0,948	1,001	321,20	0,798	0,845	0,881	1,056
320,70	0,820	0,936	0,928	0,977	318,80	0,635	0,706	0,729	1,042
317,00	0,621	0,840	0,796	0,886	317,30	0,561	0,638	0,644	1,011
315,20	0,518	0,775	0,729	0,880	315,60	0,477	0,557	0,556	0,998
313,40	0,441	0,716	0,660	0,857	313,70	0,401	0,480	0,468	0,972
311,90	0,386	0,668	0,603	0,834	311,40	0,330	0,405	0,377	0,923
309,80	0,310	0,590	0,496	0,760	309,30	0,258	0,324	0,268	0,815
308,30	0,268	0,540	0,426	0,701	307,90	0,224	0,285	0,210	0,721
306,00	0,209	0,459	0,328	0,633	305,50	0,170	0,220	0,136	0,605
304,10	0,170	0,396	0,260	0,582	304,10	0,144	0,189	0,105	0,544
302,80	0,147	0,355	0,219	0,551					
300,90	0,118	0,300	0,169	0,508					
299,20	0,097	0,256	0,133	0,471					
297,30	0,077	0,211	0,100	0,436					
294,40	0,053	0,152	0,064	0,395					
292,60	0,041	0,122	0,048	0,373					
291,70	0,037	0,110	0,041	0,359					
290,50	0,031	0,095	0,034	0,343					
287,20	0,020	0,063	0,019	0,300					
284,50	0,014	0,044	0,012	0,271					

OCTACOSANE - BENZENE					OCTACOSANE - TOLUENE				
T	XMOL	XPDS	XPI	GAMMA	T	XMOL	XPDS	XPI	GAMMA
332,80	0,915	0,982	0,977	0,976	332,40	0,890	0,972	0,965	0,975
330,40	0,765	0,943	0,931	0,949	329,80	0,723	0,918	0,901	0,939
328,20	0,640	0,900	0,868	0,885	324,90	0,476	0,796	0,730	0,811
326,30	0,548	0,860	0,808	0,830	322,20	0,367	0,714	0,626	0,763
324,10	0,449	0,805	0,733	0,783	320,20	0,310	0,659	0,548	0,710
321,90	0,362	0,742	0,653	0,747	317,00	0,226	0,557	0,429	0,657
319,50	0,289	0,673	0,562	0,701	314,80	0,180	0,485	0,353	0,628
316,20	0,204	0,565	0,441	0,660	311,50	0,122	0,375	0,255	0,603
313,60	0,152	0,476	0,352	0,637	309,70	0,098	0,319	0,210	0,594
310,70	0,102	0,367	0,265	0,649	306,60	0,067	0,236	0,138	0,535
308,00	0,070	0,276	0,158	0,512	304,90	0,054	0,197	0,102	0,479
306,20	0,054	0,224	0,107	0,430	302,30	0,037	0,144	0,063	0,413
303,60	0,034	0,153	0,059	0,355	299,00	0,024	0,097	0,033	0,330
300,90	0,020	0,095	0,030	0,306	295,60	0,014	0,058	0,017	0,285
298,30	0,012	0,060	0,016	0,257	292,40	0,008	0,036	0,008	0,234
295,10	0,008	0,040	0,007	0,167	290,20	0,006	0,027	0,005	0,197
292,40	0,006	0,029	0,003	0,113	287,50	0,004	0,018	0,003	0,166
289,90	0,004	0,020	0,001	0,085	285,90	0,003	0,014	0,002	0,153
287,50	0,002	0,013	0,001	0,068	284,20	0,002	0,010	0,001	0,138
287,50	0,002	0,013	0,001	0,068	280,60	0,001	0,006	0,0006	0,106

DOTRIACONTANE - BENZENE						HEXATRIACONTANE - BENZENE					
T	XMOL	XPDS	XPI	GAMMA	T	XMOL	XPDS	XPI	GAMMA	T	XMOL
343,30	1,000	1,000	0,998	0,992	346,30	0,809	0,965	0,957	0,960	343,10	0,594
342,60	0,955	0,992	0,988	0,982	343,10	0,594	0,905	0,876	0,877	340,50	0,460
341,70	0,875	0,976	0,975	0,998	340,50	0,460	0,847	0,786	0,784	338,20	0,373
340,90	0,844	0,969	0,963	0,970	338,20	0,373	0,795	0,694	0,694	336,00	0,307
339,10	0,730	0,940	0,932	0,965	336,00	0,307	0,743	0,601	0,611	333,40	0,243
338,40	0,687	0,927	0,917	0,955	333,40	0,243	0,677	0,488	0,524	330,90	0,188
334,80	0,517	0,861	0,806	0,809	330,90	0,188	0,601	0,373	0,445	328,20	0,138
332,50	0,407	0,799	0,716	0,747	328,20	0,138	0,510	0,219	0,300	326,50	0,113
330,60	0,332	0,742	0,601	0,623	326,50	0,113	0,455	0,149	0,232	323,80	0,079
327,00	0,217	0,616	0,387	0,453	323,80	0,079	0,358	0,077	0,162	320,70	0,047
324,90	0,167	0,537	0,281	0,379	320,70	0,047	0,245	0,034	0,115	317,00	0,022
322,30	0,124	0,450	0,179	0,293	317,00	0,022	0,127	0,012	0,089	314,60	0,013
320,70	0,101	0,394	0,132	0,255	314,60	0,013	0,081	0,006	0,073	312,10	0,008
319,50	0,086	0,353	0,104	0,230	312,10	0,008	0,051	0,003	0,058	309,40	0,005
317,20	0,063	0,282	0,065	0,188	309,40	0,005	0,036	0,001	0,037	306,20	0,003
315,40	0,048	0,229	0,044	0,164	306,20	0,003	0,020	0,0005	0,025	304,90	0,002
313,10	0,035	0,175	0,027	0,134	304,90	0,002	0,015	0,0003	0,022	303,60	0,001
311,00	0,026	0,136	0,016	0,111	303,60	0,001	0,011	0,0002	0,020	302,70	0,001
307,40	0,016	0,086	0,007	0,079	302,70	0,001	0,010	0,0001	0,018	298,50	0,0005
304,70	0,010	0,057	0,003	0,064	298,50	0,0007	0,005	0,00005	0,009		

SYSTEMES TERNAIRES - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Symboles

XMP	Concentration molaire en paraffine
XMS	Concentration molaire en solvant aromatique
XMAS	Concentration molaire en antisolvant
XPS	Concentration pondérale en solvant aromatique
XPAS	Concentration pondérale en antisolvant
XPP	Concentration pondérale en paraffine
XPI	Concentration pondérale en paraffine correspondant à une solution idéale
GAMMA	Coefficient d'activité calculé en tenant compte des transitions calculées au Chapitre V.

SYSTEME TETRACOSANE - TOLUENE - DIMETHYLSULFOXYDE

Isotherme : 29,5 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,14799	0,85201	0	0,610	0	0,390	0,20303	0,39847
0,14257	0,84929	0,00814	0,615	0,005	0,380	0,20224	0,41363
0,13824	0,84716	0,01460	0,616	0,009	0,370	0,20161	0,42656
0,13694	0,84056	0,02250	0,617	0,014	0,370	0,20160	0,43061
0,13192	0,83626	0,03182	0,620	0,020	0,360	0,20092	0,44701
0,12774	0,83424	0,03803	0,621	0,024	0,350	0,20032	0,46164
0,12175	0,82383	0,05442	0,625	0,035	0,340	0,19968	0,48432
0,12656	0,82791	0,04553	0,622	0,029	0,350	0,20032	0,46592
Isotherme : 35 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,25693	0,74307	0	0,440	0	0,560	0,45458	0,65486
0,25270	0,73742	0,00988	0,440	0,005	0,555	0,45367	0,66583
0,23640	0,71564	0,04796	0,440	0,025	0,535	0,45021	0,71173
0,24038	0,72096	0,03865	0,440	0,020	0,540	0,45105	0,69994
0,24443	0,72637	0,02921	0,440	0,015	0,545	0,45191	0,68836
0,24853	0,73185	0,01962	0,440	0,010	0,550	0,45278	0,67699

SYSTEME TETRACOSANE - TOLUENE - DIMETHYLSULFOXYDE

Isotherme : 20 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,04920	0,95080	0	0,840	0	0,160	0,03290	0,17860
0,03059	0,90617	0,06324	0,845	0,05	0,105	0,03260	0,28726
0,01819	0,86029	0,12152	0,835	0,10	0,065	0,03249	0,48300
0,01117	0,81138	0,17744	0,809	0,15	0,041	0,03254	0,78661
0,00859	0,75845	0,23296	0,768	0,20	0,032	0,03273	1,02354
0,00608	0,70712	0,28681	0,727	0,25	0,023	0,03292	1,44590
0,00391	0,65681	0,33928	0,685	0,30	0,015	0,03311	2,24896
0,00257	0,60633	0,39110	0,640	0,35	0,010	0,03334	3,41424
0,00178	0,55592	0,44230	0,593	0,40	0,007	0,03358	4,92906
0,00076	0,50715	0,49210	0,547	0,45	0,003	0,03381	11,62930
Isotherme : 25 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,09342	0,90658	0	0,725	0	0,275	0,08980	0,26009
0,05570	0,87712	0,06718	0,770	0,05	0,180	0,08738	0,43620
0,03955	0,83229	0,12816	0,766	0,10	0,134	0,08680	0,61429
0,02847	0,78609	0,18544	0,750	0,15	0,100	0,08660	0,85332
0,01989	0,74025	0,23987	0,728	0,20	0,072	0,08658	1,22164
0,01347	0,69413	0,29240	0,700	0,25	0,050	0,08671	1,80388
0,00925	0,64666	0,34409	0,665	0,30	0,035	0,08702	2,62782
0,00545	0,61816	0,37639	0,678	0,35	0,022	0,08711	4,45887
0,00307	0,55312	0,44381	0,588	0,40	0,012	0,08778	7,92312
0,00126	0,50598	0,49276	0,545	0,45	0,005	0,08827	19,26720

SYSTEME TETRACOSANE -- TOLUENE -- METHYL-ISOBUTYL-CETONE

Isotherme : 26 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,10429	0,89571	0	0,700	0	0,300	0,10864	0,28438
0,09664	0,85118	0,05218	0,670	0,05	0,280	0,10662	0,30689
0,08699	0,80987	0,10314	0,645	0,10	0,255	0,10451	0,34095
0,07112	0,72603	0,20285	0,588	0,20	0,212	0,10088	0,41704
0,05805	0,64105	0,30090	0,525	0,30	0,175	0,09777	0,51088
0,04601	0,55649	0,39749	0,460	0,40	0,140	0,09496	0,64456
0,03778	0,46556	0,49666	0,385	0,50	0,115	0,09256	0,78501
0,03026	0,37295	0,59679	0,308	0,60	0,092	0,09032	0,97995
0,02413	0,27621	0,69966	0,227	0,70	0,073	0,08824	1,22899
0,01899	0,17532	0,80569	0,143	0,80	0,057	0,08628	1,56209
Isotherme : 24 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,09342	0,90658	0	0,725	0	0,275	0,07469	0,21280
0,07429	0,87601	0,04970	0,724	0,05	0,226	0,07247	0,26760
0,06764	0,83355	0,09880	0,693	0,10	0,207	0,07125	0,29390
0,05458	0,75012	0,19530	0,631	0,20	0,169	0,06897	0,36424
0,04432	0,66437	0,29131	0,562	0,30	0,138	0,06700	0,44856
0,03592	0,57615	0,38792	0,488	0,40	0,112	0,06524	0,55340
0,02893	0,48511	0,48596	0,410	0,50	0,090	0,06364	0,68718
0,02327	0,39028	0,58644	0,328	0,60	0,072	0,06215	0,85415
0,01722	0,29531	0,68747	0,247	0,70	0,053	0,06071	1,15480
0,01517	0,18697	0,79785	0,154	0,80	0,046	0,05942	1,31024

SYSTEME TETRACOSANE - TOLUENE - METHYL-ISOBUTYL-CETONE

Isotherme : 15 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,02308	0,97692	0	0,920	0	0,080	0,01143	0,13293
0,01871	0,93777	0,04352	0,885	0,05	0,065	0,01127	0,16395
0,01586	0,89695	0,08719	0,845	0,10	0,055	0,01113	0,19343
0,01420	0,85438	0,13142	0,801	0,15	0,049	0,01101	0,21606
0,01113	0,76751	0,22137	0,712	0,25	0,038	0,01077	0,27568
0,00941	0,67951	0,31108	0,628	0,35	0,032	0,01056	0,32614
0,00761	0,53221	0,46018	0,475	0,50	0,025	0,01023	0,40314
0,00619	0,43266	0,56115	0,380	0,60	0,020	0,01002	0,49590
0,00472	0,32983	0,66545	0,285	0,70	0,015	0,00981	0,65050
0,00320	0,22357	0,77324	0,190	0,80	0,010	0,00960	0,95970
Isotherme : 20 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,04920	0,95080	0	0,840	0	0,160	0,03290	0,17860
0,04108	0,91291	0,04601	0,815	0,05	0,135	0,03231	0,21390
0,03577	0,87257	0,09166	0,782	0,10	0,118	0,03182	0,24567
0,03115	0,83167	0,13718	0,747	0,15	0,103	0,03137	0,28207
0,02423	0,74686	0,22891	0,670	0,25	0,080	0,03058	0,36272
0,01952	0,65777	0,32271	0,586	0,35	0,064	0,02987	0,45026
0,01265	0,52109	0,46627	0,459	0,50	0,041	0,02885	0,69493
0,01000	0,42321	0,56680	0,368	0,60	0,032	0,02824	0,87895
0,00793	0,32096	0,67111	0,275	0,70	0,025	0,02764	1,10855
0,00612	0,21463	0,77925	0,181	0,80	0,019	0,02705	1,43566

SYSTEME TETRACOSANE - TOLUENE - ACETONE

Isotherme : 27 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,11106	0,88894	0	0,685	0	0,315	0,13020	0,32553
0,08809	0,81666	0,09525	0,680	0,05	0,270	0,13178	0,41038
0,07012	0,75187	0,17800	0,670	0,10	0,230	0,13345	0,51556
0,05601	0,69246	0,25154	0,655	0,15	0,195	0,13522	0,64550
0,04496	0,63687	0,31817	0,635	0,20	0,165	0,13711	0,80412
0,02861	0,53566	0,43573	0,585	0,30	0,115	0,14105	1,26371
0,01727	0,44497	0,53776	0,525	0,40	0,075	0,14510	2,09339
0,01014	0,35985	0,63001	0,453	0,50	0,047	0,14950	3,56422
0,00571	0,27942	0,71487	0,372	0,60	0,028	0,15417	6,32716
0,00189	0,15992	0,83819	0,230	0,76	0,010	0,16200	19,13860
Isotherme : 30 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,15881	0,84119	0	0,590	0	0,410	0,22136	0,40909
0,12749	0,76912	0,10339	0,590	0,05	0,360	0,22278	0,50957
0,10321	0,70550	0,19129	0,585	0,10	0,315	0,22449	0,62950
0,08417	0,64778	0,26805	0,575	0,15	0,275	0,22648	0,77189
0,05429	0,54951	0,39620	0,550	0,25	0,200	0,23029	1,19675
0,02589	0,42448	0,54964	0,490	0,40	0,110	0,23674	2,50958
0,01508	0,34678	0,63813	0,431	0,50	0,069	0,24199	4,30743
0,01131	0,26860	0,72009	0,355	0,60	0,055	0,24866	5,74657
0,00607	0,19384	0,80009	0,269	0,70	0,031	0,25511	10,70543
0,00181	0,08685	0,91134	0,130	0,86	0,010	0,26555	35,79555

SYSTEME TETRACOSANE - TOLUENE - ACETONE

Isotherme : 20 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,04920	0,95080	0	0,840	0	0,160	0,03290	0,17860
0,03619	0,87928	0,08453	0,825	0,05	0,125	0,03352	0,24279
0,02815	0,81070	0,16115	0,798	0,10	0,102	0,03424	0,31215
0,02195	0,74649	0,23157	0,767	0,15	0,083	0,03498	0,40042
0,01730	0,68558	0,29712	0,732	0,20	0,068	0,03573	0,50789
0,01325	0,62860	0,35815	0,696	0,25	0,054	0,03648	0,66323
0,01177	0,48520	0,50303	0,459	0,30	0,041	0,03875	0,74633
0,00558	0,47276	0,52166	0,575	0,40	0,025	0,03879	1,57367
0,00275	0,37939	0,61786	0,487	0,50	0,013	0,04037	3,19388
0,00161	0,29126	0,70713	0,392	0,60	0,008	0,04204	5,44180
Isotherme : 25 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,09131	0,90869	0	0,730	0	0,270	0,08961	0,26611
0,06693	0,84219	0,09088	0,735	0,05	0,215	0,09044	0,36304
0,05106	0,77860	0,17035	0,725	0,10	0,175	0,09169	0,47589
0,03023	0,66281	0,30696	0,685	0,20	0,115	0,09457	0,80376
0,02262	0,61054	0,36684	0,660	0,25	0,090	0,09604	1,07425
0,01282	0,51068	0,47650	0,595	0,35	0,055	0,09932	1,89464
0,00917	0,46846	0,52237	0,569	0,40	0,041	0,10081	2,64959
0,00723	0,41702	0,57575	0,517	0,45	0,033	0,10287	3,36004
0,00433	0,33330	0,66237	0,439	0,55	0,021	0,10643	5,60954
0,00174	0,20730	0,79096	0,291	0,70	0,009	0,11245	13,95022

SYSTEME TETRACOSANE - TOLUENE - DODECYLBENZENE

Isotherme : 21,5 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,05991	0,94009	0	0,810	0	0,190	0,04476	0,19974
0,05225	0,90665	0,04110	0,825	0,1	0,175	0,04153	0,22902
0,04961	0,85351	0,09687	0,659	0,2	0,141	0,03808	0,24119
0,04709	0,79733	0,15558	0,575	0,3	0,125	0,03503	0,25411
0,04804	0,72965	0,22230	0,491	0,4	0,119	0,03219	0,24907
0,03935	0,65976	0,30090	0,410	0,5	0,090	0,02920	0,30413
0,03839	0,56525	0,39636	0,320	0,6	0,080	0,02639	0,31169
0,03840	0,44763	0,51397	0,228	0,7	0,072	0,02360	0,31159
0,03975	0,29704	0,66321	0,134	0,8	0,066	0,02083	0,30106
0,04423	0,11271	0,84306	0,045	0,9	0,065	0,01827	0,27054

SYSTEME TETRACOSANE - DODECYLBENZENE - ACETONE

Isotherme : 21,5 °C							
XMP	XMS	XMAS	XPS	XPAS	XPP	XPI	GAMMA
0,05335	0,94665	0	0,928	0	0,072	0,01710	0,22428
0,03052	0,64549	0,32399	0,845	0,1	0,055	0,02231	0,39207
0,01864	0,46310	0,51826	0,758	0,2	0,042	0,02737	0,64195
0,01147	0,34064	0,64789	0,669	0,3	0,031	0,03231	1,04357
0,00920	0,24950	0,74130	0,571	0,4	0,029	0,03737	1,29997
0,00695	0,18172	0,81133	0,475	0,5	0,025	0,04229	1,72226
0,00445	0,12994	0,86562	0,382	0,6	0,018	0,04700	2,69041
0,00335	0,08449	0,91216	0,275	0,7	0,015	0,05212	3,57437
0,00222	0,05528	0,94250	0,199	0,8	0,011	0,05604	5,39112
0,00123	0,19397	0,80481	0,920	0,9	0,008	0,04116	9,76621

SYSTEMES QUATERNAIRES - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Symboles

XMP	Concentration molaire en paraffine
XMS	Concentration molaire en solvant aromatique
XMAS	Concentration molaire en antisolvant
XMH	Concentration molaire en dodécylbenzène
XPS	Concentration pondérale en solvant aromatique
XPAS	Concentration pondérale en antisolvant
XPP	Concentration pondérale en paraffine
XPH	Concentration pondérale en dodécylbenzène
TX SOLV	Taux de solvant (masse solvant + masse antisolvant / masse (huile + paraffine))
GAMMA	Coefficient d'activité de la paraffine calculé en tenant compte des transitions déterminées au Chapitre V.

SYSTEME TETRACOSANE-TOLUENE-ACETONE-DODECYLBENZENE

Teneur initiale en paraffines : 50 % poids									
Isotherme : 21,5 °C									
XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPH	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,04594	0,83336	0,05747	0,06324	0,690	0,030	0,1400	0,1400	2,571	6,507
0,03416	0,71070	0,20812	0,04702	0,650	0,120	0,1150	0,1150	3,348	8,750
0,02611	0,61705	0,32091	0,03594	0,610	0,200	0,0950	0,0950	4,263	11,449
0,01897	0,51197	0,44296	0,02611	0,550	0,300	0,0750	0,0750	5,667	15,759
0,01428	0,43802	0,52804	0,01966	0,500	0,380	0,0600	0,0600	7,333	20,931
0,01016	0,38243	0,59342	0,01399	0,460	0,450	0,0450	0,0450	10,111	29,408
0,00730	0,31600	0,66666	0,01005	0,400	0,532	0,0340	0,0340	13,706	40,960
0,00515	0,26558	0,72217	0,00709	0,350	0,600	0,0250	0,0250	19	57,996
0,00400	0,22062	0,76988	0,00550	0,300	0,660	0,0200	0,0200	24	74,803
0,00188	0,13853	0,85699	0,00259	0,200	0,780	0,0100	0,0100	49	158,835
Teneur initiale en paraffines : 14 % poids									
Isotherme : 21,5 °C									
XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPH	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,01877	0,82251	0	0,15872	0,625	0	0,3225	0,0525	1,667	15,924
0,03263	0,57202	0,11939	0,27596	0,380	0,050	0,4902	0,0798	0,754	9,159
0,02726	0,52367	0,21859	0,23048	0,380	0,100	0,4472	0,0728	0,923	10,966
0,01883	0,44796	0,37397	0,15924	0,380	0,200	0,3612	0,0588	1,381	15,872
0,01301	0,38360	0,49335	0,11004	0,370	0,300	0,2838	0,0462	2,030	22,970
0,00865	0,32944	0,58879	0,07312	0,355	0,400	0,2107	0,0343	3,082	34,565
0,00546	0,27866	0,66971	0,04617	0,330	0,500	0,1462	0,0238	4,882	54,744
0,00327	0,22633	0,74279	0,02761	0,290	0,600	0,0946	0,0154	8,091	91,537
0,00197	0,18467	0,79674	0,01663	0,250	0,680	0,0602	0,0098	13,286	151,983
0,00078	0,10264	0,88998	0,00660	0,150	0,820	0,0258	0,0042	32,333	382,836

SYSTEME TETRACOSANE-TOLUENE-ACETONE-DODECYLBENZENE

Teneur initiale en paraffines : 11 % poids									
Isotherme : 21,5 °C									
XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPB	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,03777	0,54160	0	0,42063	0,300	0	0,62300	0,07700	0,429	7,914
0,02229	0,40682	0,32265	0,24825	0,300	0,15	0,48950	0,06050	0,818	13,410
0,01564	0,34893	0,46122	0,17421	0,300	0,25	0,40050	0,04950	1,222	19,110
0,01065	0,30546	0,56528	0,11862	0,300	0,35	0,31150	0,03850	1,857	28,066
0,00673	0,26118	0,65715	0,07494	0,290	0,46	0,22250	0,02750	3	44,421
0,00573	0,25282	0,67761	0,06384	0,290	0,49	0,19580	0,02420	3,545	52,147
0,00445	0,22356	0,72237	0,04961	0,270	0,55	0,16020	0,01980	4,556	67,107
0,00357	0,19902	0,75766	0,03975	0,250	0,60	0,13350	0,01650	5,667	83,757
0,00222	0,14852	0,82454	0,02472	0,200	0,70	0,08900	0,01100	9	134,685
0,00126	0,10527	0,87945	0,01402	0,150	0,79	0,05340	0,00660	15,667	237,520
Teneur initiale en paraffines : 9,32 % poids									
Isotherme : 21,5 °C									
XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPB	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,03818	0,45043	0	0,51139	0,230	0	0,69824	0,07176	0,299	7,828
0,03189	0,40230	0,13872	0,42709	0,230	0,05	0,65290	0,06710	0,389	9,373
0,02648	0,36951	0,24941	0,35460	0,235	0,10	0,60302	0,06198	0,504	11,289
0,01862	0,31524	0,41669	0,24945	0,240	0,20	0,50781	0,05219	0,786	16,049
0,01299	0,27631	0,53667	0,17402	0,245	0,30	0,41259	0,04241	1,198	23,004
0,00891	0,24285	0,62891	0,11933	0,245	0,40	0,32191	0,03309	1,817	33,547
0,00584	0,21279	0,70319	0,07818	0,240	0,50	0,23577	0,02423	2,846	51,208
0,00357	0,18138	0,76721	0,04784	0,225	0,60	0,15869	0,01631	4,714	83,678
0,00208	0,14175	0,82835	0,02783	0,190	0,70	0,09975	0,01025	8,091	143,849
0,00115	0,09456	0,88885	0,01544	0,135	0,80	0,05894	0,00606	14,385	259,276

SYSTEME TETRACOSANE-TOLUENE-ACETONE-DODECYLBENZENE

Teneur initiale en paraffines : 6,30 % poids

Isotherme : 21,5 °C

XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPH	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,04657	0	0	0,95343	0	0	0,937	0,63	0	6,418
0,02929	0,05901	0,31201	0,59969	0,030	0,100	0,81519	0,05481	0,149	10,205
0,01951	0,09242	0,48865	0,39942	0,060	0,200	0,69338	0,04662	0,351	15,321
0,01354	0,10208	0,60717	0,27721	0,080	0,300	0,58094	0,03906	0,613	22,075
0,00932	0,10890	0,69097	0,19081	0,100	0,400	0,46850	0,03150	1	32,072
0,00644	0,10957	0,75567	0,12832	0,115	0,500	0,36011	0,02488	1,557	46,401
0,00408	0,10216	0,81023	0,08353	0,120	0,600	0,26236	0,01764	2,571	73,261
0,00255	0,08379	0,86146	0,05220	0,108	0,700	0,17990	0,01210	4,208	117,233
0,00147	0,05743	0,91091	0,03019	0,080	0,800	0,11244	0,00756	7,333	202,731
0,00057	0,03342	0,95429	0,01171	0,050	0,900	0,04685	0,00315	19	522,492

Teneur initiale en paraffines : 4,20 % poids

Isotherme : 21,5 °C

XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPH	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,00344	0	0,88850	0,10806	0	0,650	0,33530	0,01470	1,857	86,850
0,00319	0,00848	0,88803	0,10029	0,010	0,660	0,31614	0,01386	2,030	93,579
0,00283	0,01654	0,89177	0,08886	0,020	0,680	0,28740	0,01260	2,333	105,612
0,00226	0,02774	0,89900	0,07100	0,035	0,715	0,23950	0,01050	3	132,187
0,00248	0,02419	0,89532	0,07800	0,030	0,700	0,25866	0,01134	2,704	120,319
0,00173	0,03032	0,91365	0,05431	0,040	0,760	0,19160	0,00840	4	172,816
0,00124	0,02898	0,93085	0,03894	0,040	0,810	0,14370	0,00630	5,667	241,044
0,00092	0,02455	0,94563	0,02890	0,035	0,850	0,11017	0,00483	7,696	324,771
0,00066	0,02047	0,95808	0,02078	0,030	0,885	0,08143	0,00357	10,765	451,547
0,00038	0,01321	0,97458	0,01183	0,020	0,930	0,04790	0,00210	19	793,007

SYSTEME TETRACOSANE-TOLUENE-ACETONE-DODECYLBENZENE

Teneur initiale en paraffines : 5,76 % poids									
Isotherme : 16,6 °C									
XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPH	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,02731	0,35751	0	0,61518	0,170	0	0,78219	0,04781	0,205	10,943
0,02166	0,34605	0,14445	0,48785	0,190	0,050	0,71622	0,04378	0,316	13,799
0,01528	0,33060	0,30987	0,34425	0,220	0,130	0,61256	0,03744	0,538	19,555
0,01118	0,32481	0,41217	0,25185	0,250	0,200	0,51832	0,03168	0,818	26,730
0,00744	0,29863	0,52631	0,16762	0,270	0,300	0,40523	0,02477	1,326	40,162
0,00444	0,26499	0,63050	0,10007	0,280	0,420	0,28272	0,01728	2,333	67,274
0,00314	0,23524	0,69100	0,07063	0,270	0,500	0,21675	0,01325	3,348	95,317
0,00200	0,19191	0,76100	0,04509	0,240	0,600	0,15078	0,00922	5,250	149,297
0,00116	0,14846	0,82422	0,02616	0,200	0,700	0,09424	0,00576	9	257,314
0,00043	0,08179	0,90817	0,00961	0,120	0,840	0,03770	0,00230	24	700,579
Teneur initiale en paraffines : 5,76 % poids									
Isotherme : 21,5 °C									
XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPH	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,02014	0	0,52634	0,45353	0	0,205	0,74921	0,04579	0,258	14,843
0,01760	0,01500	0,57096	0,39644	0,010	0,240	0,70680	0,04320	0,333	16,981
0,01518	0,02771	0,61532	0,34180	0,020	0,280	0,65968	0,04032	0,429	19,695
0,01201	0,04953	0,66785	0,27060	0,040	0,340	0,58429	0,03571	0,613	24,878
0,00958	0,06179	0,71283	0,21580	0,055	0,400	0,51361	0,03139	0,835	31,195
0,00731	0,07108	0,75699	0,16462	0,070	0,470	0,43350	0,02650	1,174	40,893
0,00595	0,07604	0,78401	0,13400	0,080	0,520	0,37696	0,02304	1,500	50,238
0,00364	0,07472	0,84282	0,07882	0,090	0,640	0,25387	0,01613	2,607	82,166
0,00271	0,06293	0,87338	0,06099	0,080	0,700	0,20733	0,01267	3,545	110,377
0,00159	0,04346	0,91921	0,03574	0,060	0,800	0,13194	0,00806	6,143	188,345

SYSTEME TETRACOSANE-TOLUENE-ACETONE-DODECYLBENZENE

Teneur initiale en paraffines : 5,76 % poids

Isotherme : 3,50 °C

XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPH	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,00603	0,85809	0	0,13587	0,690	0	0,29214	0,01786	2,226	49,545
0,00470	0,79768	0,09169	0,10593	0,690	0,050	0,24502	0,01498	2,846	63,547
0,00355	0,74520	0,17131	0,07993	0,690	0,100	0,19790	0,01210	3,762	84,217
0,00234	0,67671	0,26835	0,05261	0,680	0,170	0,14136	0,00864	5,667	127,957
0,00137	0,60284	0,36497	0,03082	0,655	0,250	0,08953	0,00547	9,526	218,454
0,00090	0,55958	0,41934	0,02019	0,635	0,300	0,06126	0,00374	14,385	333,463
0,00060	0,51413	0,47179	0,01348	0,605	0,350	0,04241	0,00259	21,222	499,474
0,00039	0,46893	0,52198	0,00870	0,570	0,400	0,02827	0,00173	32,333	773,908
0,00025	0,41368	0,58047	0,00561	0,520	0,460	0,01885	0,00115	49	1200,487
0,00011	0,25569	0,74162	0,00257	0,350	0,640	0,00942	0,00058	99	2614,589

Teneur initiale en paraffines : 5,76 % poids

Isotherme : 11,60 °C

XMP	XMS	XMAS	XMH	XPS	XPAS	XPH	XPP	TX SOLV	GAMMA
0,01394	0,67207	0	0,31399	0,430	0	0,53717	0,03283	0,754	21,440
0,01171	0,63323	0,09131	0,26375	0,440	0,040	0,49005	0,02995	0,923	25,523
0,00909	0,58120	0,20487	0,20484	0,450	0,100	0,42408	0,02592	1,222	32,864
0,00540	0,49636	0,37655	0,12170	0,460	0,220	0,30157	0,01843	2,125	55,317
0,00384	0,44209	0,45750	0,08656	0,450	0,300	0,23560	0,01440	3	77,769
0,00236	0,38152	0,56295	0,05316	0,430	0,400	0,16021	0,00979	4,882	126,632
0,00171	0,34526	0,61444	0,03858	0,410	0,460	0,12251	0,00749	6,692	174,477
0,00126	0,31081	0,65948	0,02845	0,385	0,515	0,09424	0,00576	9	236,600
0,00098	0,29091	0,68593	0,02217	0,370	0,550	0,07539	0,00461	11,500	303,666
0,00058	0,23073	0,75557	0,01312	0,310	0,640	0,04712	0,00288	19	513,262

"D'ailleurs une science uniquement faite en vue des applications est impossible ; les vérités ne sont fécondes que si elles sont enchaînées les unes aux autres. Si l'on s'attache seulement à celle dont on attend un résultat immédiat, les anneaux intermédiaires manqueront et il n'y aura plus de chaîne."

Henri POINCARÉ

Vu.

Les membres du jury :

C. EYRAUD

J. BOUSQUET

M. ROLIN

H. RENON

D. DEFIVES

J. Bousquet

M. Rolin

H. Renon

Daniël Defives

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

Daniël Defives

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 14 février 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. Boidin
J. BOIDIN

